CYCLOELIMINIERUNG VON MOLEKULAREM STICKSTOFF AUS 1, 2, 3 - THIADIAZOLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hanspeter Bühl

aus
Schwäbisch Gmünd
1978

78 277

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523707_0043

CYCLOELIMINIERUNG VON MOLEKULAREM STICKSTOFF AUS 1, 2, 3 - THIADIAZOLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hanspeter Bühl

aus
Schwäbisch Gmünd
1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1978

Dekan:	Professor Dr. Werner Zeil
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Ernst Bayer

M E I N E N L I E B E N E L T E R N

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Herbert Meier, danke ich herzlich für sein stetes Interesse, die vielen fachlichen Ratschläge und die großartige Betreuung.
Der Stiftung Stipendienfonds des Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht in:

Abschnitt 3:

1. H. Bühl u. H. Meier,
   "Thermolyse der 1,2,3-Thiadiazole"
   J. Heterocycl. Chem. 12, 605 (1975)

2. H. Bühl, B. Seitz u. H. Meier,
   "Thermolyse der 1,2,3-Thiadiazole"
   Tetrahedron 33, 449 (1977)

Abschnitt 4:

3. M. Barth, H. Bühl u. H. Meier,
   "Zur Fragmentierung von 1,2,3-Thiadiazolen und 1,2,3-Selenadiazolen mit starken Basen"
   Chemiker - Zeitung 101, 452 (1977)

4. H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn u. H. Meier,
   "Eine verbesserte Cyclooctin - Synthese"
   Synthesis 1978, im Druck

Abschnitt 5:

5. U. Timm, H. Bühl und H. Meier,
   "Die Bildung von Thiirenen"
   J. Heterocycl. Chem., im Druck

6. H. Bühl, U. Timm und H. Meier,
   "Photochemie der 1,2,3-Thiadiazole"
   Veröffentlichung in Vorbereitung

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung

EHMO - Rechnungen für das 1,2,3-Thiadiazol 1

Stickstoff - Cycloeliminierung aus 1,2,3-Thiadiazolen 6

2 Synthese der 1,2,3-Thiadiazole

Übersicht 9

Darstellung neuer 1,2,3-Thiadiazole 11

3 Thermolysen der 1,2,3-Thiadiazole

Einleitung 14

Präparative Thermolysen in Diglykol 16

- arylsubstituierte 1,2,3-Thiadiazole 16

- Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole 20

Das Thiirenproblem 27

Thermolysen substituierter Benzo-1,2,3-thiadiazole 28

4 Metallinduzierte Fragmentierungen der 1,2,3-Thiadiazole

Vorbemerkungen 40

Umsetzungen mit Dicobaltoctacarbonyl 42

Umsetzungen mit n-Butyllithium 44

Umsetzungen mit Lithiumaluminiumhydrid 49

5 Photolysen der 1,2,3-Thiadiazole

Vorbemerkungen 51

Photolyse der Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole 52

Photolyse des 'push-pull' - substituierten Thiadiazols 1 d 58

6 Zusammenfassung 61

7 Experimenteller Teil

Allgemeines 68

Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole 69

Thermolysen 75

Metallinduzierte Fragmentierungen 92

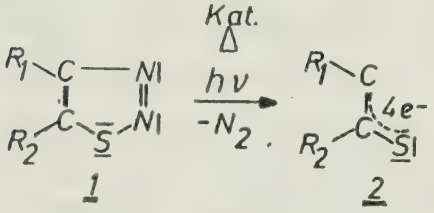
Photolysen 99

8 Literaturverzeichnis 105

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Stickstoff - Cycloeliminierungen aus 1,2,3-Thiadiazolen

1,2,3-Thiadiazole haben eine Azogruppierung im heteroaromatischen Ring und können bei Zufuhr thermischer Energie oder bei elektronischer Anregung Stickstoff abspalten[1-3]. Die exotherme Bildung des Stickstoffmoleküls ermöglicht das Entstehen einer endothermen, reaktiven Zwischenstufe 2.



1 2

Die Reaktion ist als Synchronreaktion photochemisch nicht erlaubt[4]. Gegen eine thermische Synchronreaktion sprechen die unterschiedlichen Bindungsstärken der C-N- und S-N-Bindungen. Für den Fall des 1,2,3-Thiadiazols verdeutlichen dies Modellrechnungen nach der "Extended Hückel"-Theorie[5,6]. Zum Vergleich werden daneben Moleküldaten aufgeführt, die nach dem HMO - Modell von Zahradnik[7] berechnet wurden.

Den Berechnungen des 1,2,3-Thiadiazols sind zwei verschiedene Sätze von Geometrieparametern zugrunde gelegt. Die Bindungslängen und -winkel der Geometrie A sind aus Röntgenstrukturdaten des 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-3-oxids[8] übernommen, während der Geometrie B die bekannte Thiophen - Struktur zugrunde gelegt wird[9,10].

Die zu den EHMO - Berechnungen notwendigen Slater-exponenten und Valenzionisierungspotentiale sind ebenfalls der Literatur entnommen[11,12].

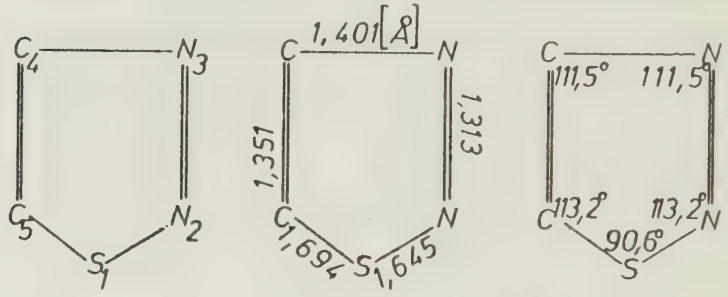


Abb. 1: Bezifferung, Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) des 1,2,3 - Thiadiazols nach Roentgenstrukturdaten (Geometrie A)[8]

Der Vergleich der Ergebnisse nach Geometrie A und B zeigt, daß A Resultate liefert, die mit experimentellen Daten besser korrelieren.

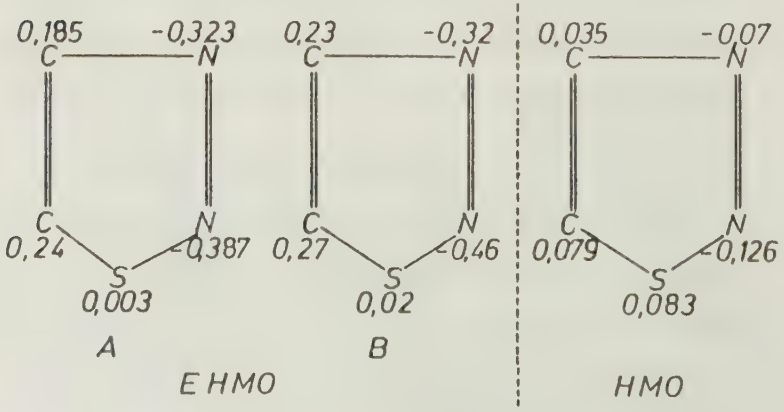


Abb. 2: Partialladungen des 1,2,3-Thiadiazols aus EHMO- und HMO-Rechnungen[7].

Einen Überblick über die an den einzelnen Atomen auftretenden Partialladungen gibt Abb. 2. Es ist zu beachten, daß die Absolutwerte der nach den beiden Rechenmethoden gewonnenen Ladungsverteilungen nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Auffallend ist der Unterschied der Größenordnung der Partialladungen an den Stickstoffatomen N-2 und N-3. Beide Modelle weisen das Atom N-2 als Ort höchster Elektronendichte aus, das HMO - Modell liefert jedoch viel höhere Werte als die EHMO - Rechnung. Da beide Rechenmethoden polare Strukturen übergewichten, dürfte die Ladungstrennung im Molekül in Wirklichkeit noch geringer sein. Das Schwefelatom erscheint in beiden Rechnungen ungeladen. Eine d-Orbitalbeteiligung bei der Delokalisation der π - Elektronen berücksichtigt keines der beiden Modelle.

Die Ergebnisse einer Populationsanalyse nach Mulliken[13] sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Bindung	σ - Anteil	π - Anteil	$\sigma+\pi$ (gesamt)
S-1 - N-2	0,4598	0,0572	0,5170
N-2 - N-3	0,7777	0,2057	0,9834
N-3 - C-4	0,6956	0,1544	0,8500
C-4 - C-5	0,8825	0,3165	1,1990
C-5 - S-1	0,5518	0,0770	0,6288
zum Vergleich dienen folgende Werte für die C-C- Bindungen in[5]			
Ethan	0,674		0,674
Ethylen	0,842	0,425	1,267
Benzol	0,831	0,240	1,071
Acetylen			1,932

Tab. 1: Populationsanalyse der einzelnen Bindungen nach Mulliken[13]. (Geometrie A).

Die Bindung C-4 - C-5 im 1,2,3-Thiadiazol hat danach Doppelbindungscharakter. Ihr π - Anteil läßt darüber hinaus auf eine erhebliche Delokalisation der π- Elektronen schließen. Für die Überlappungspopulationen der Heteroatom - Bindungen liegen keine direkt vergleichbaren Daten vor. Eine Abschätzung der Werte deutet auf einen geringen Doppelbindungscharakter der S-1 - N-2 - Bindung hin (Abb. 3)

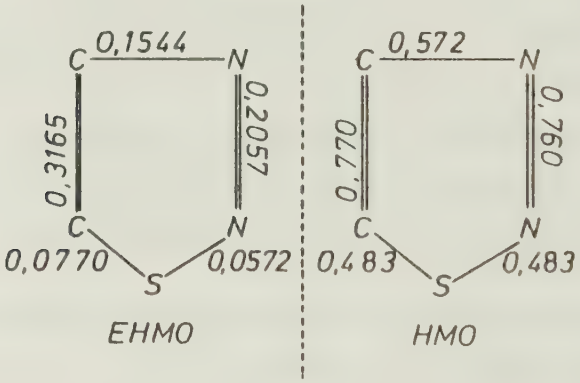


Abb. 3: Vergleich der EHMO - Population der π - Bindungsanteile im 1,2,3-Thiadiazol mit den π- Bindungsordnungen nach dem HMO - Modell[7]. (Geometrie A)

Die EHMO - Rechnung liefert ferner die Energien der Einelektron - Wellenfunktionen des 1,2,3-Thiadiazols. Es befinden sich 26 Elektronen in 22 Molekülorbitalen, deren Energien in Tabelle 2 für beide Geometrien wiedergegeben sind.

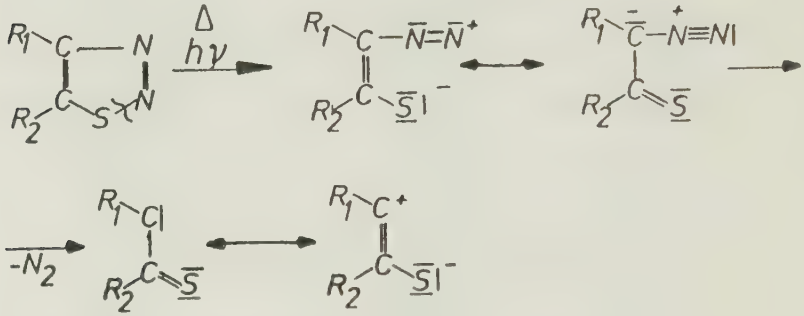
Energieniveau		Energie (eV) Geometrie A	Energie (eV) Geometrie B
1		52,79740	45,54381
2		26,74147	19,74150
3		22,38866	16,18337
4		14,32233	9,98070
5		6,30624	3,16734
6		- 2,97479	- 3,76085
7		- 6,77907	- 7,62355
8		- 7,38815	- 7,91360
9	LUMO	-10,62442	-10,95715
10	HOMO	-12,90952	-12,97311
11		-13,00615	-13,17603
12		-13,43844	-13,46059
13		-13,79089	-13,78863
14		-13,88302	-13,93801
15		-14,90878	-14,87903
16		-15,38748	-15,21188
17		-15,73898	-15,71032
18		-18,60121	-18,61878
19		-18,79249	-18,80615
20		-23,72129	-23,75377
21		-26,06009	-25,92182
22		-31,78123	-31,47066

Tab. 2: Vergleich der EH - Molekülorbitalenergien für Geometrie A und B.

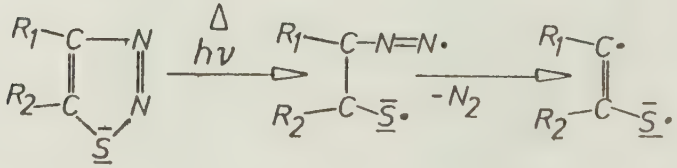
Die Analyse der zu den Eigenwerten gehörenden Eigenvektoren ergibt, bei Zugrundelegung der Geometrie A, einen Elektronenübergang vom HOMO ins LUMO vom Typ $n \rightarrow \pi^*$. Dies ist im Einklang mit den UV - Spektren der 1,2,3-Thiadiazole[14,15]. Man beobachtet als langwelligste Absorption bei 300 - 280 nm eine intensitätsschwache Schulter, für die ein verbotener $n \rightarrow \pi^*$- Übergang in Frage käme.

Für die Stickstoff - Eliminierung aus 1,2,3-Thiadiazolen ist grundsätzlich ein polarer (a) und ein radikalischer Mechanismus (b) denkbar.

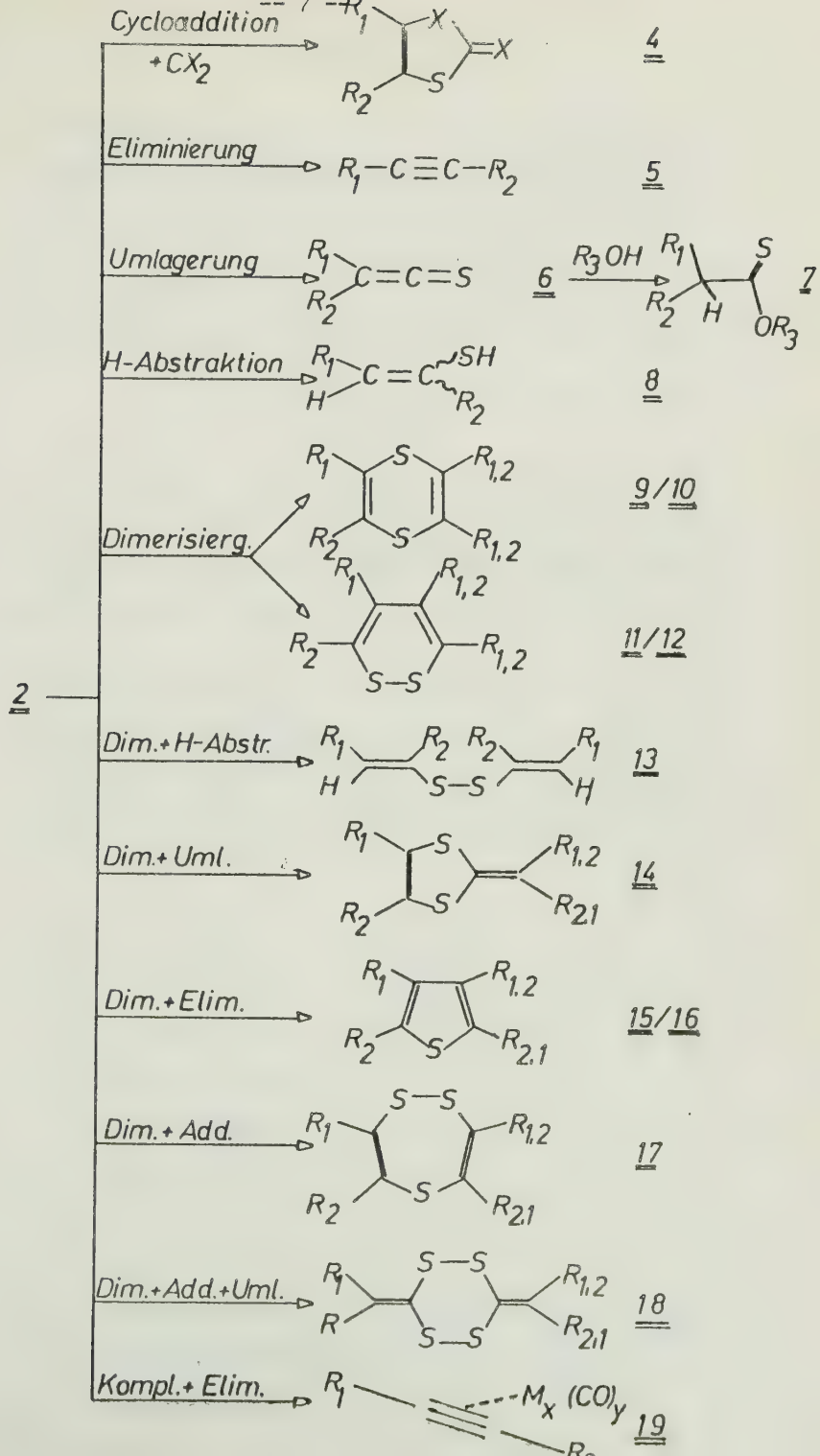
Schema a



Schema b



Für den Mechanismus (a) sprechen Thioketocarbenkomplexe, die aus arylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazolen mit Dieisennonacarbonyl zu gewinnen sind[16]. Andererseits werden mit Hilfe von ESR - Studien an matrixisolierten 1,2,3 - Thiadiazolen bei deren Belichtung radikalische Zentren bewiesen[17]. Die Natur der Primärfragmente ist möglicherweise vom jeweiligen Substrat und von der Reaktionsführung abhängig. Sie können sich entsprechend auf verschiedene Weise stabilisieren und begründen damit die synthetisch wertvolle Variationsfähigkeit der Reaktion 1 ⟶ 2, die durch chemisch induzierte Zerfallsreaktionen noch erweitert wird. Einen Überblick gibt das nachfolgende Schema.


2
Cycloaddition
+CX2
4
Eliminierung
5
Umlagerung
6
7
H-Abstraktion
8
Dimerisierg.
9/10
11/12
Dim.+H-Abstr.
13
Dim.+Uml.
14
Dim.+Elim.
15/16
Dim.+Add.
17
Dim.+Add.+Uml.
18
Kompl.+Elim.
19

Als Grundreaktionen sind die S-Eliminierung, die 1,3-Cycloaddition, die S-analoge Wolff-Umlagerung, die H-Abstraktion und die Dimerisierung zu nennen. Zu besonders interessanten Produkten führen zusammengesetzte Reaktionsfolgen. Die Produktverteilung kann durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen in gewissem Umfang gesteuert werden.

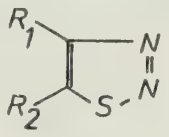
Vom mechanistischen Standpunkt aus interessieren die Carben - Thioketen-Umlagerung und eventuell vorgelagerte Ring - Ketten - Valenzisomerisierungen, für die antiaromatische Thiirene als Intermediate diskutiert werden.

Im folgenden Teil dieser Arbeit wird über thermische, photochemische und metallinduzierte Fragmentierungen ausgewählter 1,2,3-Thiadiazole berichtet, wobei präparative und mechanistische Gesichtspunkte diskutiert werden.

2 SYNTHESEN

Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole

Tabelle 3 gibt die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 1,2,3-Thiadiazole wieder.



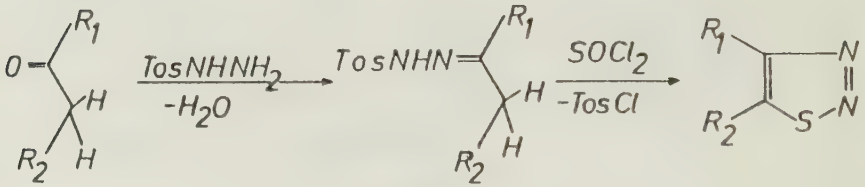
1

Verb.	R_1	R_2	F/K(°C)	Darst.	Ausb. [%]	Lit.
1 a	C_6H_5	H	F 78	A	81	18
1 b	H	C_6H_5	F 53	B	62	19
1 c	C_6H_5	C_6H_5	F 93	A	69	18
1 d	$4\text{-}CH_3OC_6H_4$	$4\text{-}NO_2C_6H_4$	F 135	A	42	d.A.
1 e	-- Benzo --		F 37	C	71	20
1 f	- 5-Methylbenzo -		F 31	C	14	21
1 g	-- $(CH_2)_6$ --		$K_{0.01}$ 80	A	96	15
1 h	-- $(CH_2)_5$ --		$K_{0.01}$ 75	A	90	15
1 i	-- $(CH_2)_4$ --		$K_{0.01}$ 55	A	90	15
1 j	-- $(CH_2)_3$ --		$K_{0.01}$ 46	A	22	15
1 k	- 6-Chlor-4-methyl-benzothiopheno -		F 133,5	A	84	d.A.
1 l	- 6-Ethoxycarbonyl-benzo -		F 78,5	D	50	d.A.

Tab. 3: Dargestellte 1,2,3-Thiadiazole, phys. Daten, Darstellungsmethoden und Ausbeuten

An dieser Stelle seien die Synthesen kurz erläutert.

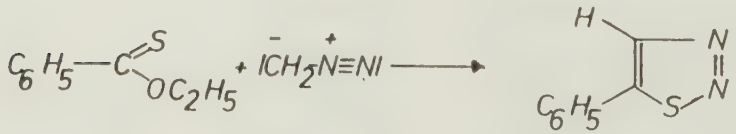
Methode A[18]



22 23 1

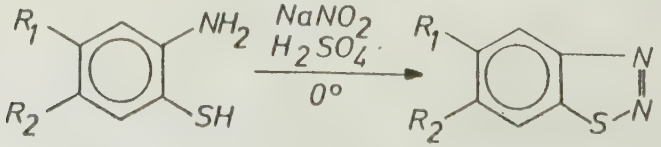
ist die universellste Synthese zur Darstellung von 4- bzw. 4,5- substituierten 1,2,3-Thiadiazolen. Ausgehend vom Keton 22 stellt man dessen Toluolsulfonsäurehydrazon 23 her, das mit Thionylchlorid zum 1,2,3-Thiadiazol weiterreagiert.

Das 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol ist nach Methode B durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan an Thionbenzoesäure-O-äthylester zugänglich[19]:



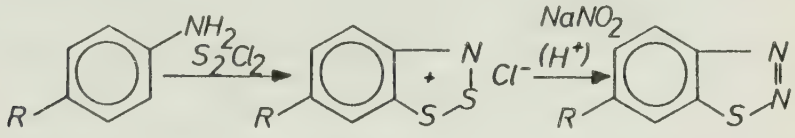
1b

Benzosubstituierte 1,2,3-Thiadiazole lassen sich durch Diazotierung von 2-Aminothiophenolen darstellen[20,21] (Methode C):



25 e,f 1e,f

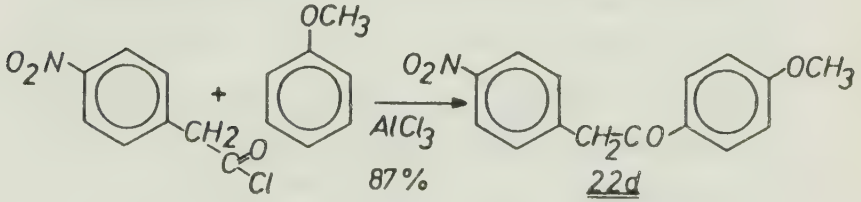
Methode D verläuft über eine Herz - Reaktion. Das Benzodithiazoliumchlorid 27 wird diazotiert und man erhält das gewünschte Benzo-1,2,3-thiadiazol:



26l 27l 1l

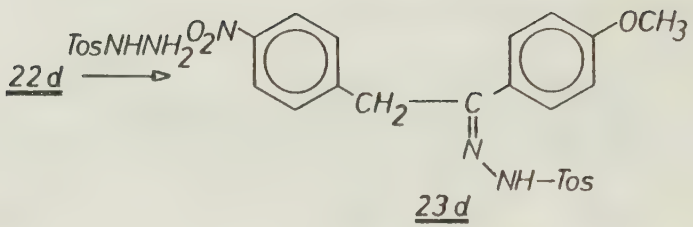
Die folgenden 1,2,3 Thiadiazole wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt und werden deshalb näher beschrieben.

4-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,2,3-thiadiazol 1d ist in Anlehnung an die von Hurd und Mori[18] gefundene Synthese dargestellt worden. Das Keton ist durch Friedel - Crafts - Acylierung[23] von 4-Nitrophenylessigsäurechlorid[24] an Anisol zugänglich.

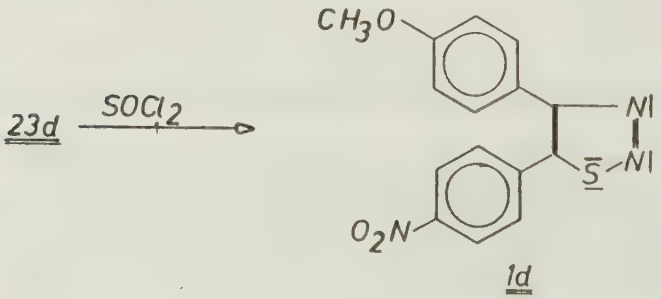


22d

Ein A_2B_2 - System im Aromatenteil des ^1H - NMR Spektrums sowie das Bandenmuster im IR - Spektrum beweisen die para - Substitution des Anisols. Durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid erhält man aus dem Keton 22 d in 80 %iger Ausbeute das Tosylhydrazon 23 d,

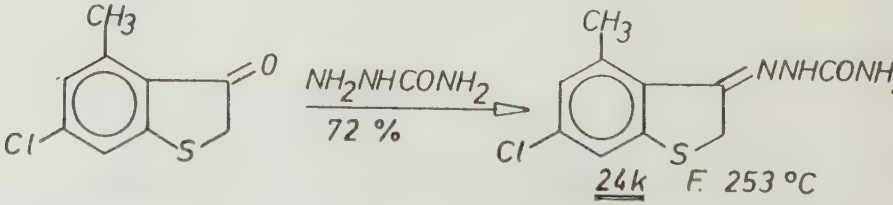


aus dem das 1,2,3-Thiadiazol 1 d durch Umsetzung mit Thionylchlorid in 75 % Ausbeute zugänglich ist.

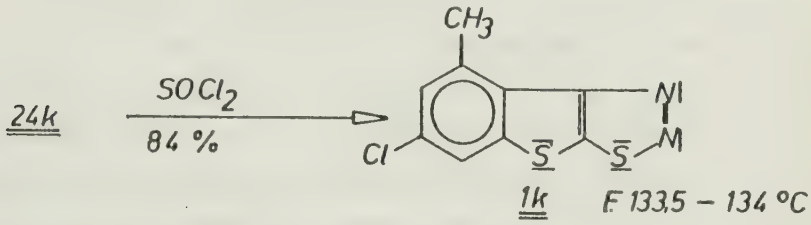


6-Chlor-4-methylbenzothiopheno-1,2,3-thiadiazol 1 k

erhält man auf ganz analoge Weise aus dem 2,3-Dihydro-6-chlor-4-methylbenzothiophen-2-on nach folgendem Schema:



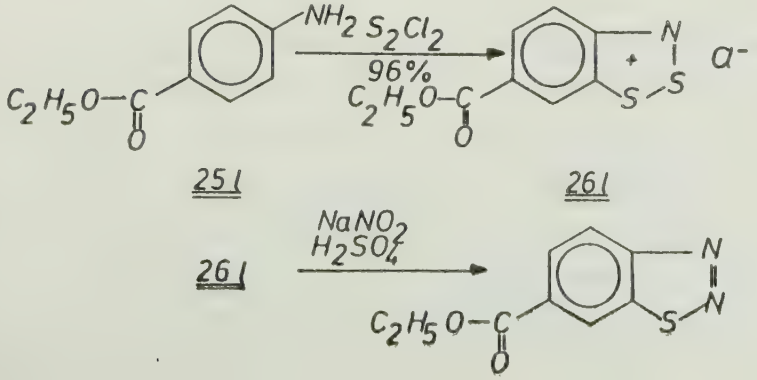
Die Umsetzung des Ketons mit Semicarbazid führt in 72 %iger Ausbeute zum entsprechenden Semicarbazon, während man unter gleichen Bedingungen bei der Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid nur 43 % des Tosylhydrazons (F. 181 - 182 °C) erhält.



Die übliche Umsetzung mit Thionylchlorid führt zum 1,2,3-Thiadiazol 1k in Form feiner, farbloser Nadeln (MeOH/Aktivkohle).

6-Ethoxycarbonylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1l

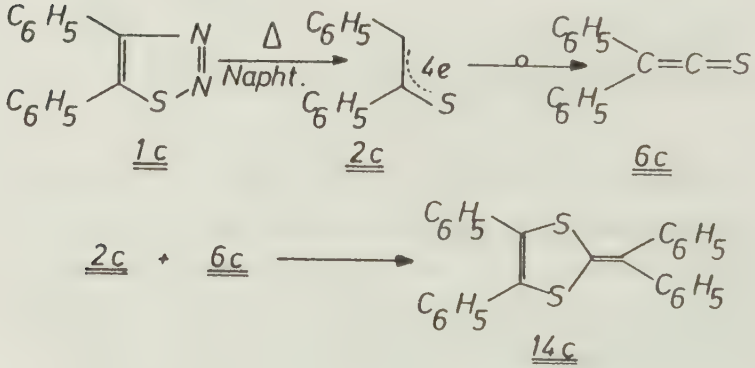
Entsprechend der Synthese von Carr[22] wird 4-Aminobenzoesäureethylester mit Schwefelmonochlorid einer Herz - Reaktion unterworfen. Die rohe Herzverbindung wird ohne weitere Reinigung diazotiert. Man erhält 1l in Form farbloser Nadeln vom F. 79,5 - 80 °C.



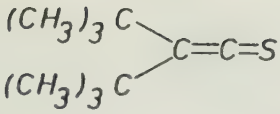
3 THERMOLYSEN DER 1,2,3-THIADIAZOLE

Einleitung

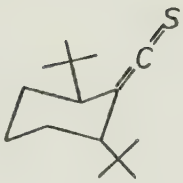
1,2,3-Thiadiazole sind thermisch erstaunlich stabil und reagieren erst bei Temperaturen um 200 °C unter Stickstoffabspaltung[25,48]. Staudinger sah im 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol einen potentiellen Thioketengenerator. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt das bei einer Nacharbeitung der Reaktion als 1,3-Dithiol 14c identifizierte gelbe Produkt, das schon Staudinger in den Händen hatte. Es entsteht durch Addition eines Primärfragmentes 2c an ein Thioketen 6c[14].



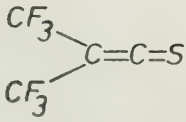
Das Thioketen 6c geht durch heteroanaloge Wolff - Umlagerung aus dem Primärfragment 2c hervor. Thioketone sind äußerst reaktionsfähige Verbindungen, die jedoch durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie in 6o oder 6p stabilisiert werden können[29,30]. Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit ist in stark elektronenziehenden Substituenten zu sehen, z. B. 6q[31].



6o



6p



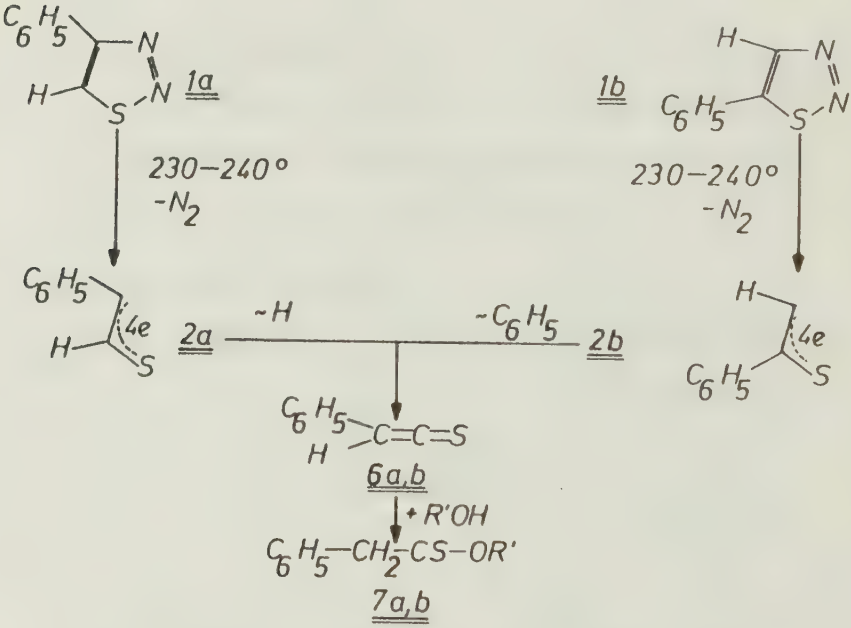
6q

Thioketene ohne stabilisierende Substituenten sind nur bei Temperaturen unter -80 °C stabil[32].
In neuester Zeit gelang es Seybold, durch Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen und Abschrecken der Pyrolyseprodukte bei sehr tiefen Temperaturen, Alkyl- und Arylthioketene in größerem Maßstab darzustellen[33].
Thioketene addieren Nucleophile unter Bildung von Thiocarbonsäurederivaten[31].
Die Thermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen in hochsiedenden Alkoholen führt unmittelbar zu den entsprechenden Thionsäureestern.

3.1 Präparative Thermolysen in Diglykol

3.1.1 Arylsubstituierte 1,2,3-Thiadiazole

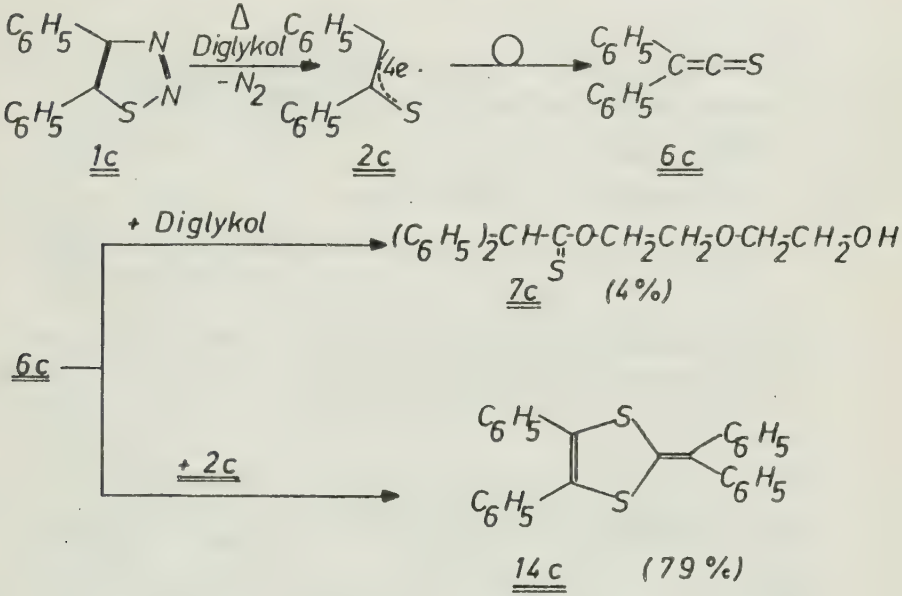
Die Thermolyse der monophenylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazole 1a und 1b führt jeweils zum selben Phenylthionessigsäure-O-ester 7a,b.



Daneben beobachtet man noch das 2-Benzyliden-4-phenyl-1,3-dithiol 14a,b sowie geringe Mengen 2,4-Diphenylthiophen 16a[44].

4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol 1c liefert bei der Thermolyse in reiner Phase und in Naphthalin Tetraphenylthiophen 15c und 2-Diphenylethyliden-4,5-diphenyl-1,3-dithiol 14c[14]. Zum Vergleich habe ich 1c im nucleophilen Diglykol thermolysiert. Erstaunlicherweise kann dabei der Diphenylthion-

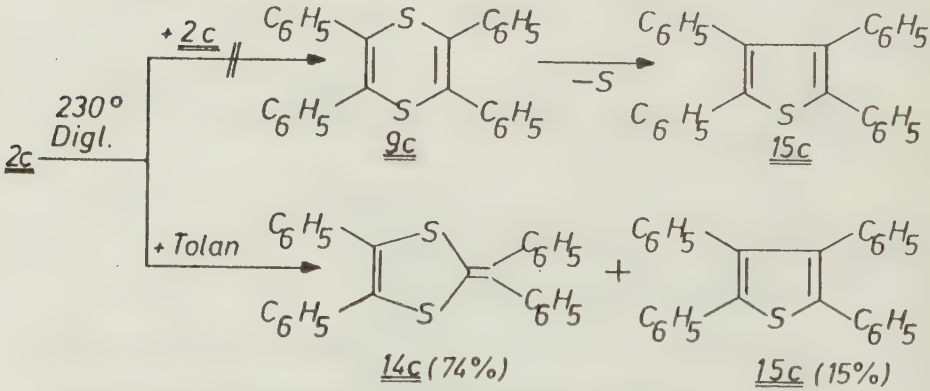
essigsäure-O-(2ß-hydroxyethoxy)-ethylester 7c nur in geringem Umfang nachgewiesen werden.



Die Addition eines Primärfragmentes 2c an das Thioketen 6c ist von großer Selektivität, zumal kein Tetraphenylthiophen gefunden wird. Während 14c durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe eindeutig identifiziert werden kann, liefert das ^{1}H-NMR - Spektrum für 7c den Strukturbeweis. Die OH-Absorption bei δ=2,26 ppm tauscht mit D_2O aus. Die Multipletts bei δ=3,5 ppm und δ=4,58 ppm sind den zwei AA'BB'-Systemen der Protonen des Diglykolrestes zuzuordnen. Eindeutig handelt es sich bei dem Singulett bei δ=5,64 ppm um die Absorption des am arylsubstituierten, tertiären C - Atom sitzenden Protons. Die aromatischen Protonen

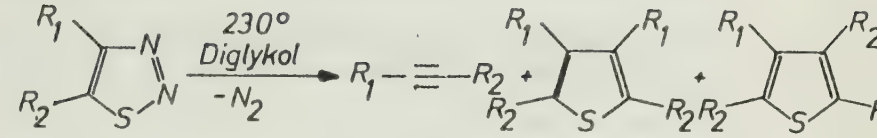
erscheinen im Spektrum bei δ =7,31 ppm als breites Signal.

Das Auftreten des Tetraphenylthiophens 15 c ist möglicherweise an das intermediäre Entstehen von Diphenylacetylen gebunden. Jedenfalls läßt es sich in 15 %iger Ausbeute nur dann in Lösung nachweisen, wenn die Thermolyse in Gegenwart von Tolan stattfindet. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Tatsache, daß das Tetraphenyl-1,4-dithiin 9 c als einfaches Dimerisierungsprodukt zweier Primärfragmente nicht beobachtet wird.



Für diese Hypothese sprechen auch die Befunde bei der Thermolyse des
4-p-Methoxyphenyl-5-p-nitrophenyl-1,2,3-thiadiazols 1 d .

Dieses reagiert von 1 c deutlich verschieden. Neben einem großen Anteil harziger Produkte werden hier die Thiophene 15 d und 16 d, wenn auch nur in geringer Ausbeute, isoliert. Als weiteres Produkt wird in Spuren das Acetylen 5 d erhalten.



1d
R_1 = 4-CH_3O-C_6H_5
R_2 = 4-NO_2-C_6H_5

5d 1%

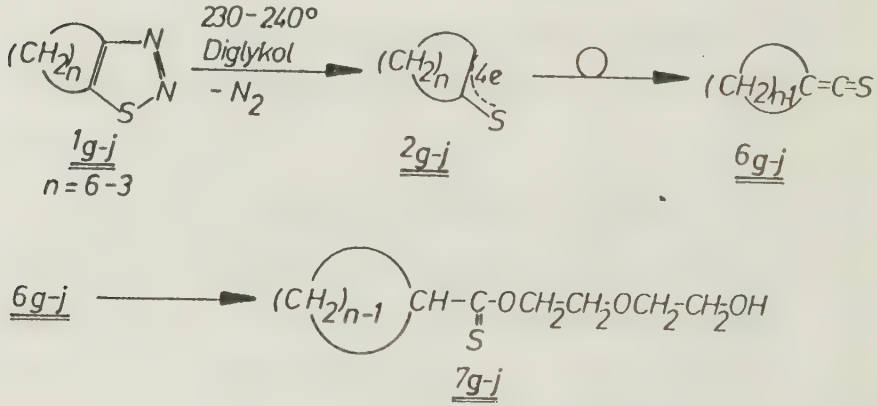
15d + 16d zus. 3 %

Zusätzlich fällt ein braunes Öl an (20 % Ausbeute), das sich weder dünnschichtchromatographisch noch durch Umkristallisieren reinigen läßt. Beim Versuch einer Kugelrohrdestillation ist es bei 160 °C und 10^{-2} Torr zu einer zähen, schwarzen Masse erstarrt. Ein 1,3-Dithiolderivat 14 d wird nicht gefunden. Auch die Thermolyse in reiner Phase liefert keine anderen Ergebnisse. Lediglich die Ausbeute an den Thiophenen 15 d und 16 d kann damit auf zusammen 25 % d. Th. gesteigert werden.

Die elektronischen Effekte der Substituenten destabilisieren offensichtlich die Primärfragmente 2 d gegenüber der Schwefeleliminierung zum Acetylen 4 d, das trotz der rigorosen Reaktionsbedingungen in Substanz gefaßt werden kann. Der Nachweis der vorliegenden Verbindungen gelingt durch Vergleich ihrer IR - Spektren mit den bei der Photolyse von 1 d gefundenen und eindeutig anhand spektroskopischer und analytischer Daten identifizierten Produkten.

3.1.2 Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole

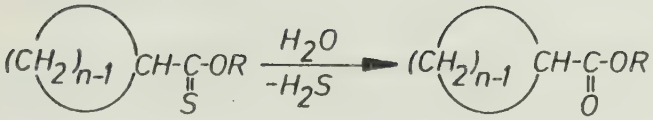
Die Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole zeigen ein bemerkenswert einheitliches thermisches Fragmentierungsverhalten. Als Hauptprodukte findet man bei den Thermolysen in Diglykol die um ein C - Atom ringvergrößerten Cycloalkanthiocarbonsäure-O-(2ß-hydroxyethoxy)-ethylester 7 g - j in Form farbloser Flüssigkeiten.



Die farblosen Öle sind in reiner Form von schwach fruchtigem Geruch und recht beständig. Erst nach mehreren Wochen, bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung verfärben sie sich nach dunkelbraun bis schwarz.

Verbdg.	n	Ausbeute (%)	Kp. °C / Torr
7 g	6	71	116 - 120 /0,05
7 h	5	59	99 - 100 /0,02
7 i	4	95	99 - 101 /0,01
7 j	3	52	81 - 82 /0,01

Tab. 4: Thiocarbonsäure-O-ester 7 aus Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazolen



7g-j 27g-j

Ist das Diglykol wasserhaltig, fällt ein Gemisch aus den Thionsäureestern 7 und den analogen Carbonsäureestern 27 an. Sie sind leicht an ihrer intensiven CO-Valenzschwingung im IR - Spektrum zu erkennen. Die Reaktion kann gezielt auf die Gewinnung der Carbonsäureester 27 ausgelegt werden. Man erhitzt entweder die Thiocarbonsäureester 7 in Wasser oder thermolysiert in wässrigem Diglykol. Die Trennung der Ester 7 und 27 gelingt durch wiederholte Mikrodestillation am Hochvakuum bei den Ringgrößen n = 6 - 4. Der Cyclobutanthiocarbonsäureester 7_j kann jedoch mit dieser Methode nicht ganz von Spuren des Carbonsäureesters befreit werden.

cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
3400	s	rel. scharfe OH-Valenzschwingung, die aufgrund der tiefen Frequenz auf intramolekulare H-Brücken deutet.
2950 2870	s s	CH-Valenzschwingungen der Methylengruppen
1470	m	CH_2- Deformationsschwingung
1370 1260	s s	COH - Deformationsschwingungen

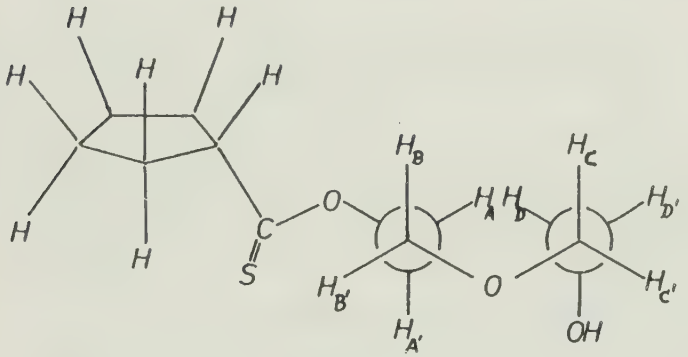
1275 -1200	s	stark überlagerte C-O-C - Deformationsschwingungen
1200 -1050	s	sehr breite und intensive CS-Valenzschwingung, die die
1150 -1070	s	ebenfalls sehr intensiven CO - Schwingungen stark überlagern.

Tabelle 5: Charakteristische IR - Absorptionen der Thionsäureester [7_g_=_d]

Das Molekulargewicht ist am Beispiel des Cyclopentanthiocarbonsäureesters [7_i] osmometrisch zu 205±10% bestimmt worden. Die 70 eV Massenspektren zeigen nicht in allen Fällen den sehr schwachen Molekülpeak[35], doch wird das $M^{+\cdot}-H_2O$ - Ion, meist mit geringer Intensität, beobachtet. Insgesamt sind die 70 eV Massenspektren nicht sehr charakteristisch, da hauptsächlich kleine, stabile Ionen abgespalten werden, so daß die höheren Grundkörperfragmente nur mit geringer Intensität auftreten. Die wichtigsten Ionen sind $(M-C_2H_5O)^+$, $(M-C_4H_9O_3)^+$ und $(M-C_4H_{10}O_3)^{+\cdot}$. Mit höchster Intensität treten die Oxonium - Ionen aus dem Diglykolrest $(HO^+C_4H_7O)$ mit m/e = 88 und (CH_3CH^+OH) mit m/e = 45 auf, neben den Ionen der Cycloalkanringe[35,36].

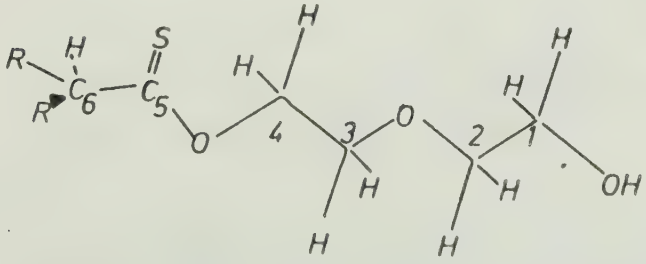
Die ^{1}H-NMR-Spektren bestätigen die Struktur der Thiocarbonsäureester. Das Singulett bei δ=3,1-3,4 ppm tauscht mit D_2O aus, es handelt sich um das OH - Signal. Die breiten Multipletts mit den Schwerpunkten δ=1,7-2,2 ppm sind den Methylengruppen der Cycloalkanringe zuzuordnen. Die Absorption des Protons an C-6 ist gegenüber den Ringprotonen infolge seiner Lage im Anisotropiekegel der Thiocarbonylgruppe zu tiefem Feld verschoben. Es er-

scheint bei δ=2,5 bis 3,2 ppm im Spektrum als breites Multiplett. Durch die Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen der Hydroxyl- bzw. Ethergruppen absorbieren die Methylengruppen von C-1 und C-2 bei noch tieferem Feld (δ=3,7 - 3,8 ppm). Sie bilden ein schmales Multiplett, das vom BB' - Teil eines AA'BB' - Spinsystems überlagert wird[37].



7i

Dieses Spinsystem, dessen Schwerpunkt bei δ=4,3 - 4,2 ppm liegt, geht auf die durch sterisch anspruchsvolle Reste an C-3 und C-4 behinderte Rotation um die Ethanbindung zurück[38].



Die Zuordnung zu den Methylengruppen von C-3 und C-4 wird durch die Tatsache gestützt, daß die NMR-Spektren von

Gemischen aus Thiocarbonsäure- und Carbonsäureestern zwei AA'BB' - Spinsysteme zeigen, von denen dasjenige des Carbonsäureesters um 0,2 bis 0,4 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die Schwerpunkte der AA'BB' - Systeme der Thiocarbonsäure-O-ester 7 findet man bei δ=4,3 - 4,2 ppm. Die Integration über die einzelnen Signale stimmt mit der Zuordnung eindeutig überein.

Verb.	OH	C-1H_2-C-2H_2	C-3H_2-C-4H_2	C-OH	$(-CH_2-)_n$	H_{aryl}
7 a,b	2,6	3,5	4,2	4,0	-	7,3/5H
7 c	2,3	3,5	4,2	5,6	-	7,3/10H
7 g	2,9	3,7	4,3	2,5	1,7/12H	-
7 h	3,4	3,7	4,3	2,7	1,7/10H	-
7 i	3,4	3,8	4,2	3,1	1,9/ 8H	-
7 j	2,8	3,7	4,2	3,2	2,2/ 6H	-

Tab. 6: ^{1}H-NMR-Absorptionen der Thionsäure-O-ester 7
Werte in δ, gemessen in $CDCl_3$, gegen TMS als internem Standard.

Einen eindeutigen Strukturbeweis entnimmt man den ^{13}C - NMR Spektren der Verbindungen 7. Die Kohlenstoffatome 1 bis 4 werden durch Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Absorptionen des Diglykols zugeordnet.

$(HO-CH_2-CH_2)_2O$
δ = 61,5 72,55 ppm

Dabei sind die zum Ethersauerstoff α- ständigen Atome C-3 und C-2 mit δ=70,7 - 71,9 ppm bzw. δ=72,2 - 72,9 ppm gegenüber den zur Hydroxylgruppe C-1 und zur Estergruppe (C-4) α - ständigen C - Atome zu tiefem Feld verschoben. Die für C-1 gefundenen Werte δ= 61,4 - 61,8 ppm stimmen

mit den in der Literatur angeführten chemischen Verschiebungen an Glykolen sehr gut überein[39,40]. Die für C-4 gefundenen ^{13}C - chemischen Verschiebungen mit δ=68,3 - 68,8 ppm sind in Einklang mit den entsprechenden Signalen (vgl. Radeglia und Scheithauer[41]) für den Thiomalonsäure-O-diethylester (δ=68,9 ppm). Sie sind ein zusätzlicher Beweis für das Vorliegen von O-Alkylestern, da die Signale für Carbonsäure-S-alkylester bei δ =24,0 ppm bzw. für die Thiocarbonsäure-S-alkylester bei δ=31 bis 34 ppm zu erwarten wären.

Das C-5 Atom absorbiert bei sehr tiefem Feld (δ= 220 — 230 ppm) und erscheint unter "off resonance" - Bedingungen als Singulett. Radeglia und Scheithauer[41] berichten δ= 190 ppm für Malonsäure-S-diethylester, δ= 213,1 ppm für Thiomalonsäure-O-diethylester und δ= 225 ppm für die Dithioform. Das Vorliegen eines Thiolesters kann somit auf Grund der chemischen Verschiebungen ausgeschlossen werden, die Dithioform auf Grund der Elementaranalysen und der Massenspektren.

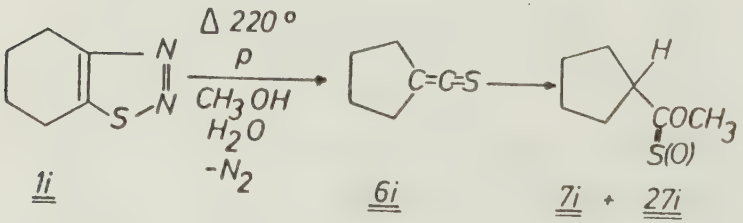
Auch die Ringkohlenstoffe stimmen mit den in der Literatur berichteten Werten gut überein[43]. Sie sind mit zunehmender Nähe zum Anisotropiekegel der Thiocarbonylgruppe tieffeldverschoben. Die Atome C-6 spalten unter "off resonance" Bedingungen zu einem Dublett auf und sind gegenüber den übrigen Ringatomen deutlich zu tiefem Feld verschoben.

Eine Zusammenfassung der ^{13}C - Absorptionen der Thiocarbonsäure-O-ester 7 enthält Tabelle 7 auf der folgenden Seite.

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	α-CH_2	übrige
4 g	61,6	72,5	70,8	68,6	229,9	56,7	34,3	28,1 26,6
4 h	61,4	72,4	70,6	68,6	228,5	54,4	32,3	25,6 25,6
4 i	61,6	72,9	71,2	68,8	229,1	55,7	33,8	26,0 -
4 j	61,4	72,2	70,7	68,3	226,6	48,8	28,3	18,1

Tab. 7: ^{13}C - Chemische Verschiebungen der Thionsäure-O-ester 7. Gemessen in $CDCl_3$, TMS als Standard.

Die Druckthermolyse von Cyclohexa(-d)-1,2,3-thiadiazol in Methanol führt zum Cyclopentancarbonsäure-O-methylester 27 i in 13 %iger Ausbeute. Die farblose Flüssigkeit zeigt beim massenspektrometrischen Zerfall den Molekülpeak bei m/e = 128. Im ^1H-NMR - Spektrum absorbiert ein Singulett bei δ=4,1 ppm für die $-OCH_3$ - Gruppe (3H), ein Multiplett bei δ=2,6 ppm für das an das tertiäre Ringkohlenstoffatom gebundene Proton (1H), sowie ein breites Multiplett zwischen δ=2,3 und 1,5 ppm (8H) für die übrigen Ringprotonen.



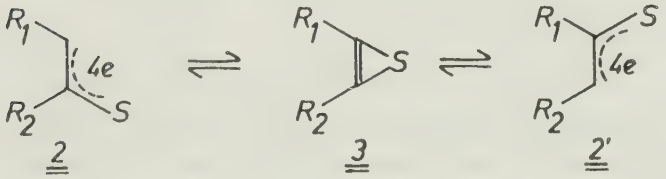
1i 6i 7i + 27i

3.2 Das Thiirenproblem

3.2.1 Einleitung

Für das Primärfragment 2 wird eine Ring - Ketten - Valenzisomerisierung diskutiert. Dem bei diesem Mechanismus auftretenden Thiiren werden antiaromatische Eigenschaften zugeschrieben[45,46].

Das Thiiren 3 ist bei der Photolyse des dideuterierten 4-^{13}C-1,2,3-thiadiazols in einer Argonmatrix bei 8 °K nachgewiesen worden[47].



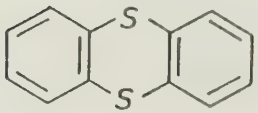
Allerdings ist es bis heute nicht gelungen, ein Thiiren in Substanz zu fassen. Indirekt ist eine Thiirenbeteiligung bei der Umsetzung arylsubstituierter 1,2,3-Thiadiazole mit Dieisennonacarbonyl bewiesen worden[16].

Andererseits kann bei der Thermolyse und Photolyse von 4-^{13}C-markiertem Cyclohexa(-d)-1,2,3-thiadiazol[49] eine Thiirenbeteiligung ausgeschlossen werden.

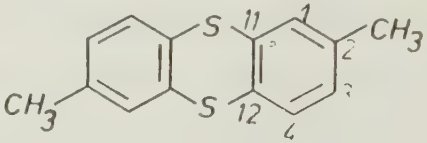
Über das Auftreten von Benzothiiren bei der Thermolyse verschieden substituierter Benzo-1,2,3-thiadiazole wird in der Literatur widersprüchliches berichtet[50-52]. Bei den im Folgenden geschilderten Thermolysen substituierter Benzo-1,2,3-thiadiazole wird deshalb besonders auf das Benzothiiren - Problem eingegangen.

3.2.2 Thermolysen substituierter Benzo-1,2,3-thiadiazole

Benzo-1,2,3-thiadiazol und 6-Methylbenzo-1,2,3-thiadiazol dimerisieren bei der Thermolyse in reiner Phase zu Thiantren 10 e bzw. 2,7-Dimethylthianthren 10 f[55].



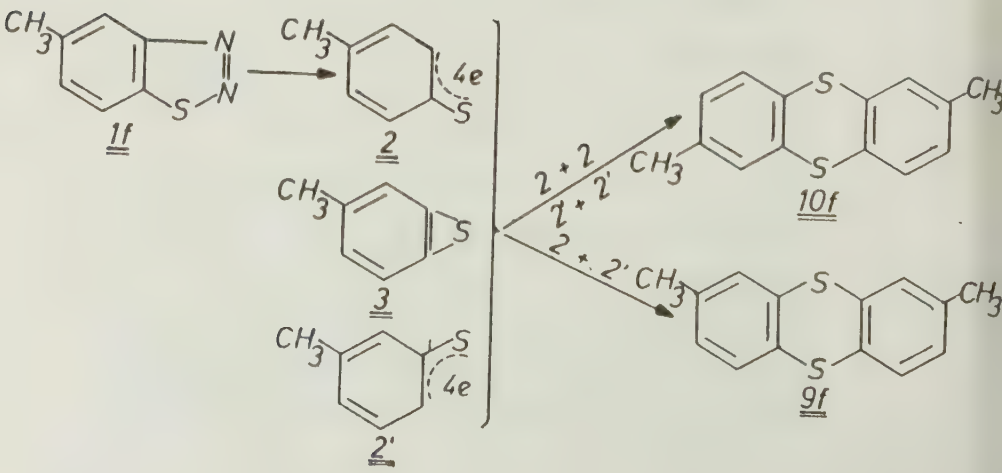
10e



10f

Bei der Blitzthermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazol kann Fulven-6-thion als Intermediat wahrscheinlich gemacht werden[54].

Die Thermolyse des 5-Methylbenzo-1,2,3-thiadiazols 1 f liefert in reiner Phase neben geringen Mengen des Thiophenols 8 f zu 64 % das Thianthren 10 f. Bei einer Beteiligung eines Benzothiirens am Reaktionsgeschehen wäre daneben auch das 2,8-Dimethylthianthren 9 f zu erwarten.



Für 10_f findet man im Aromatenbereich des 90 MHz - ^{1}H-NMR - Spektrums (in $CDCl_3$) bei δ = 7,38 bis 6,94 ppm ein Spinsystem, das dem ABC - Typ angehört (J_{BC} 7,91 Hz, J_{AB} 0,88 Hz und J_{AC} 0,59 Hz). Im Hochfeldteil des Spektrums erscheint ein scharfes Signal bei δ = 2,29 ppm. Anzeichen für das Vorliegen eines Gemisches aus den Thianthrenen 9_f und 10_f kann man weder dem ^{1}H- noch dem ^{13}C-NMR - Spektrum entnehmen. Die ^{13}C - chemischen Verschiebungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

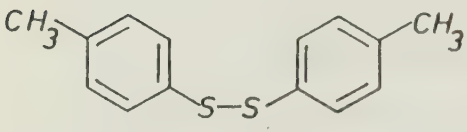
δ (ppm)	Zuordnung
137,6	C-2 (quartär)
135,9	C-11 od. 12 (quartär)
132,0	C-11 od. 12 (quartär)
129,2	
128,4	C-1,3,4 (tertiär)
128,4	
20,8	CH_3 (primär)

Tabelle 8: ^{13}C - Chemische Verschiebungen von 10_f, gemessen in $CDCl_3$ gegen TMS als int. Standard

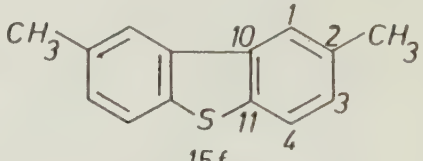
Die Zuordnung erfolgt in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Inkrementsysteme[55,56] sowie mit Hilfe des unter "off - resonance" Bedingungen aufgenommenen Spektrums.

Während der Reaktion kondensiert im Kühler Thiokresol 8_f, das durch Vergleich des IR - Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert wird. Da mit erheblichen Verlusten infolge der Flüchtigkeit dieser Verbindung bei den gegebenen Reaktionsbedingungen zu rechnen ist, wird auf eine Angabe der Ausbeute verzichtet. Sie liegt aber über 10 %.

Bei der Thermolyse von 1_f in Diglykol findet man ebenfalls das Thianthren 10_f. Daneben treten noch das entsprechende Disulfid 12_f und das Dibenzothiophen 15_f auf.

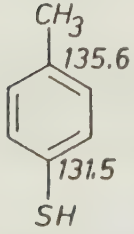


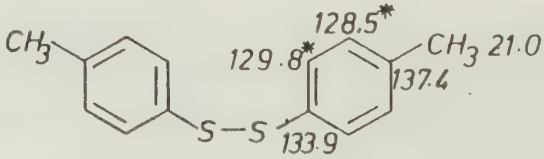
12f
13%



15f
5%

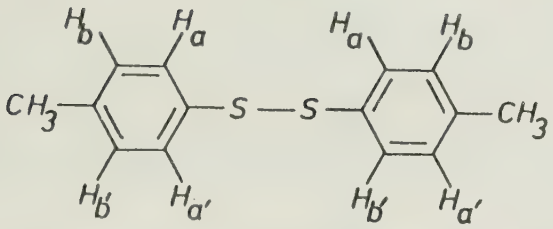
Das Molekülion von 12_f erscheint im Massenspektrum bei m/e = 246. Base - peak ist m/e = 123, vermutlich das M^{2+} - Ion des Moleküls. Daneben spielt der Thiophenol-peak bei m/e = 124[57,58] und das Ion $(M-CH_2SH)^+$ eine wichtige Rolle. Das IR - Spektrum der Verbindung stimmt mit dem einer authentischen Probe[59] überein.
Sowohl das ^{13}C- als auch das ^1H-NMR - Spektrum schliessen das Vorliegen eines Isomerengemisches mit Sicherheit aus. Die Zuordnung der ^{13}C - Absorptionen erfolgt durch Vergleich mit denen des 4-Thiokresols[43].





*Werte in δ(ppm). *Zuordnung kann vertauscht sein.*

Die Zahl der ^{13}C - Signale spricht für das ausschließliche Vorliegen des hochsymmetrischen Disulfids 12_f. Darauf läßt auch ein völlig ungestörtes AA'BB' - Spinsystem im 90 MHz - ^1H-NMR - Spektrum mit Schwerpunkt bei δ=7,213 ppm (8H) schliessen. Daneben findet man noch



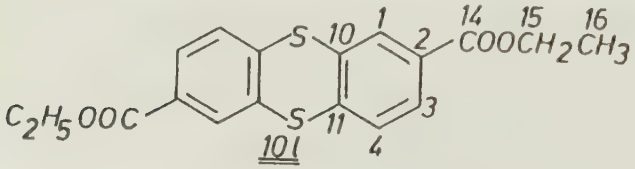
ein Methylsignal (Singulett, 6H) bei δ=2,278 ppm. Eine Thiirenbeteiligung kann somit für diesen Fall im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca. 1 % der 90 MHz-PFT-NMR - Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Das Thiophen 15 f bildet farblose Kristalle vom F. 119 - 120 °C (Lit.:121 °C)[60]. Da das 90 MHz - NMR - Spektrum neben einem Spinsystem zwischen δ=7,942 und 7,207 ppm für die Arylprotonen nur ein Signal für die Methylgruppen bei δ=2,522 ppm aufweist, ist ein symmetrisches 2,8 - Dimethyldibenzothiophen anzunehmen. Dafür spricht auch die geringe Anzahl der ^{13}C - Signale.

δ(ppm)	Zuordnung
136,795	C-2 (quartär)
135,626	C-10 (quartär)
133,936	C-11 (quartär)
128,021	
122,431	C-1,3,4 (tertiär)
121,716	
21,493	CH_3

Tab. 9: ^{13}C - chemische Verschiebungen von Thiophen 15 f gemessen in $CDCl_3$, TMS als int. Standard

Die Thermolyse von 6-Ethoxycarbonylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1 liefert neben harzigen Produkten gelbe Kristalle, aus denen man durch mehrfache fraktionierte Kristallisation farblose Kristalle vom F. 123 - 124 °C gewinnt. Auf Grund der spektroskopischen Befunde wird für sie die 2,7-Diethoxycarbonylthianthren- Struktur 10 1 vorgeschlagen.



10 1

δ (ppm)	Zuordnung
140,5	C-2 (quartär)
134,7	C-11 (quartär)
130,7	C-10 (quartär)
129,5	
129,0	C-1,3,4 (tertiär)
128,5	
165,4	C-14 (quartär)
61,4	C-15 (sekundär)
14,3	C-16 (primär)

Tab. 10: ^{13}C - chemische Verschiebungen von 10 1.
Gemessen in $CDCl_3$, TMS als int. Standard

Die Zuordnung in Tabelle 10 erfolgt in Analogie zum 2,7-Dimethylthiantren sowie mit Hilfe von Inkrementsystemen[56]. Das gepulste 90 MHz-^1H-NMR - Spektrum weist im Aliphatenteil die für die Ethoxygruppe typischen chemischen Verschiebungen und Kopplungen auf. Bei δ=1,39 ppm erscheint das Triplett der CH_3-Gruppe (3H), bei δ =4,38 ppm das Quartett der CH_2-Gruppe (2H). Für die Arylprotonen wird ein Multiplett mit Schwerpunkt δ =7,69 ppm registriert. Die Kopplungskonstanten liegen für die o-Kopplungen bei 8, für die m-Kopplungen bei 2 Hz. Auf der Suche nach Isomeren, die über das Benzothiiren entstanden sein können, ist die Mutterlauge näher unter-

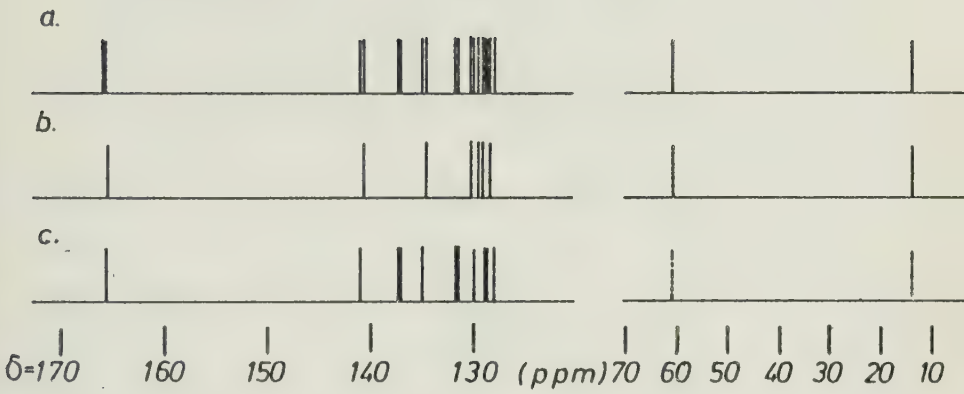
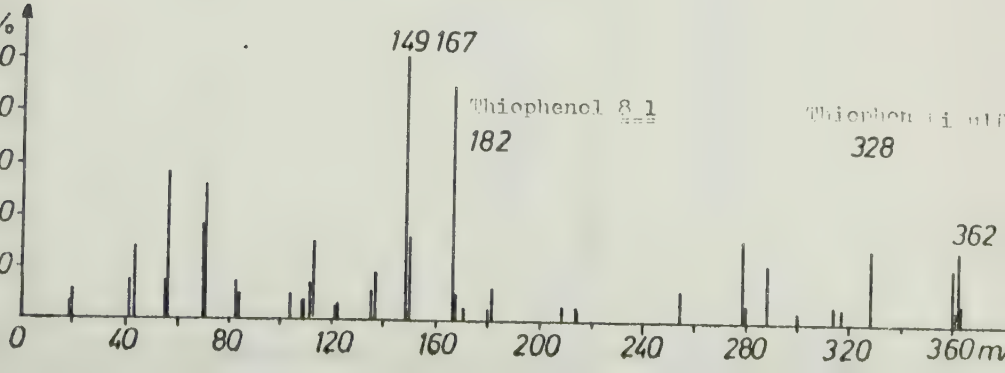


Abb. 4: Differenzspektrum des aus der Mutterlauge gewonnenen Rückstandes. a Gemisch, b 2,7-Diethoxythianthren, c Differenzspektrum. ($CDCl_3$/TMS).

sucht worden. Das ^{13}C-NMR - Differenzspektrum ist in Abb. 4 wiedergegeben. Offensichtlich liegen im Gemisch zwei weitere Komponenten vor. Eine sorgfältige chromatographische Auftrennung ermöglicht zwar nur die Anreicherung der Komponenten, doch das Massenspektrum zeigt mindestens vier Molekülionen. Das Gemisch dürfte neben viel Thiantren 10 1 vor allem das Disulfid 12 1, Thiophen 15 1 und Thiophenol 8 1 enthalten.



Auch das 90 MHz-^{1}H-NMR - Spektrum der angereicherten Mutterlauge weist mindestens drei verschiedene Ethylgruppen aus. Die Signale der aromatischen Protonen sind im Vergleich zu denen des Thiantrens 10_1 in Abb. 5 wiedergegeben

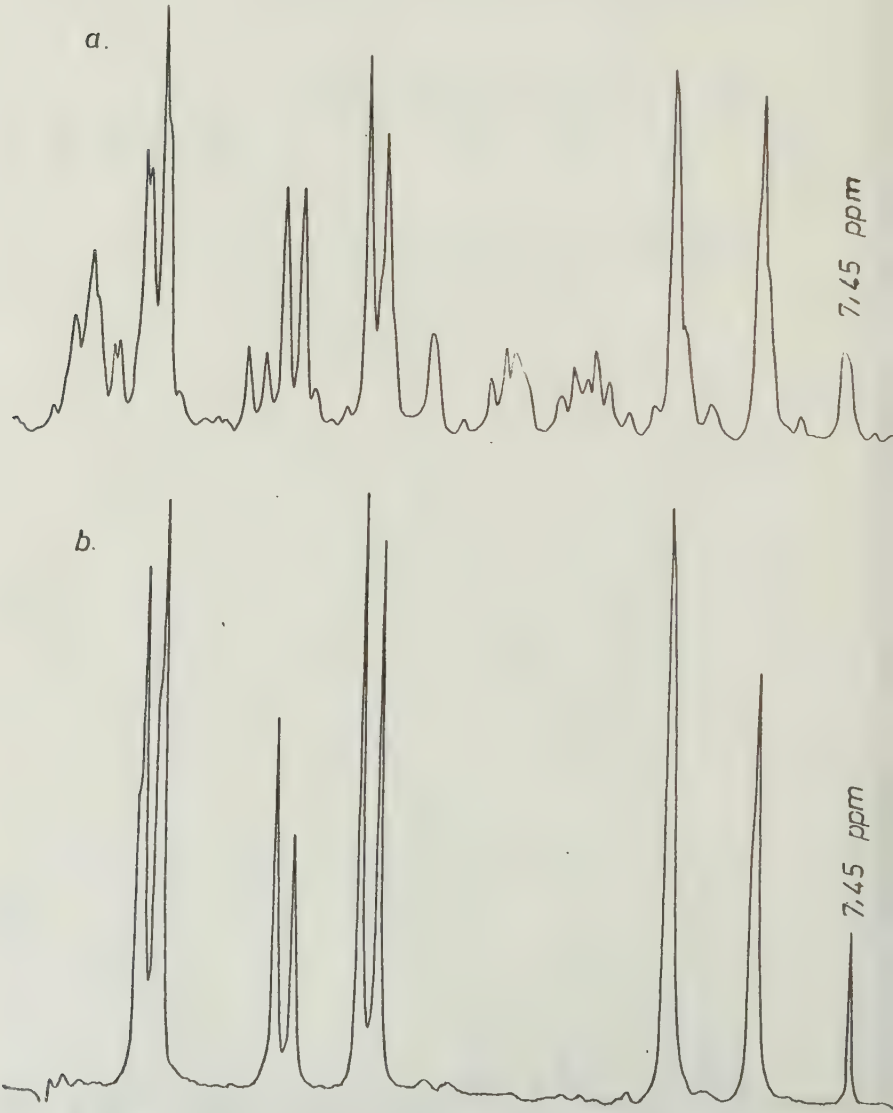


Abb. 5: Tieffeldbereich des 90 MHz - Protonenspektrums von 10 1

Die Thermolyse von 1 in Diglykol ergibt neben dem Thianthren 10 das Thiophenol 8 in 14 % Ausbeute. Sein massenspektrometrischer Zerfall ist in Abb. 6 dargestellt.

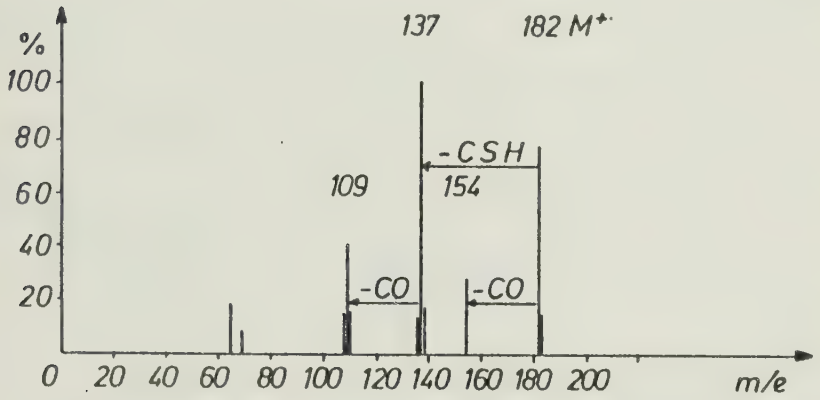
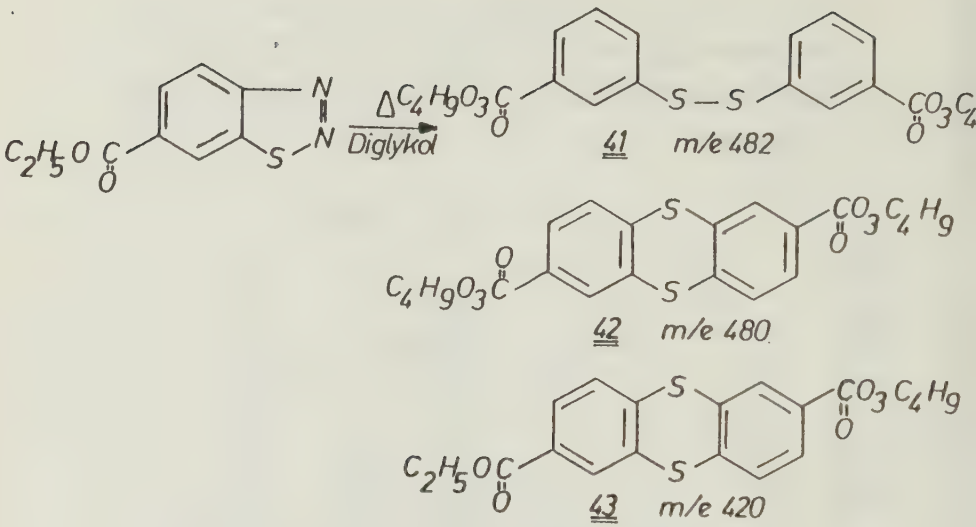


Abb. 6: Massenspektrum des 3-Ethoxycarbonylthiophenols 8

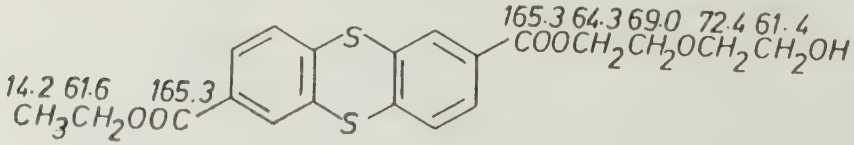
Base peak ist das Ion $(M-CSH)^+$, daneben beobachtet man noch Entcarbonylierungen $(M^{+\cdot}) \rightarrow (M-CO^{+\cdot})$, m/e 154 sowie $(M^+ - SCH - CO)$, m/e 109.

Das ^{1}H-NMR - Spektrum besteht aus einem komplizierten Spinsystem mit Schwerpunkt bei δ=7,56 ppm, der SH - Gruppe bei δ=4,36 ppm (D_2O - Austausch) sowie den Signalen der Ethoxygruppe bei δ =4,36 (q,2H) und 1,37 ppm (t,3H).

Abweichend von der Thermolyse in reiner Phase findet in Diglykol eine weitgehende Umesterung durch das alkoholische Lösungsmittel statt.

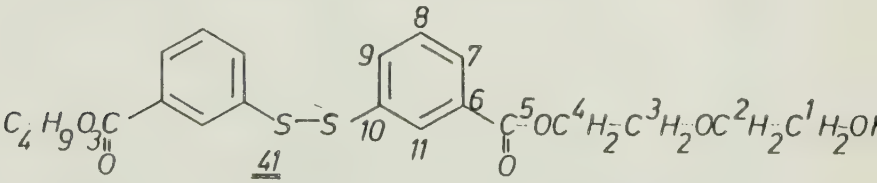


Die Verbindung 43 weist im ^{13}C-NMR - Spektrum trotz der verschiedenen Alkoxyreste eine weitgehende Symmetrie auf. So wird nur ein Carbonylkohlenstoff bei δ = 165,3 ppm registriert. Auch die Signale der arylischen sp^2-Kohlenstoffatome beider Molekülhälften fallen zusammen. Analog zum Thianthren[10,1] werden die Signale bei δ=137,1 und 130,5 ppm den dem Schwefel benachbarten quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet, das Signal bei δ =140,8 ppm dagegen dem quartären C - Atom 6 im Ring. Die verbleibenden Absorptionen bei δ = 129,9, 129,5 und 128,5 rühren von den H-tragenden C-Atomen her. Die Zuordnung der Signale der Estergruppe erfolgt ganz analog denen der Thionsäureester 7.



Das hochaufgelöste Massenspektrum liefert für 42 den Wert 420,0697. Für $C_{20}H_{20}O_6S_2$ berechnet man 420,07013. Das Multiplett der Arylprotonen liegt mit seinem Schwerpunkt bei δ =7,9 ppm. Der A- Teil des AA'BB' Systems des Diglykolrestes mit Schwerpunkt bei δ=4,2 ppm überlagert sich mit dem Quartett der Methylengruppe bei δ=4,4 ppm zu einem breiten Multiplett, während der B-Teil des Systems erwartungsgemäß bei δ=3,74 ppm absorbiert. Die OH - Gruppe erscheint bei δ=2,80 ppm (D_2O-Austausch) und das Triplett der CH_3- Gruppe bei δ=1,40 ppm.
Erschwert wird die Interpretation des Spektrums durch Anwesenheit geringer Mengen von 41, die durch Spektrenvergleich als solche zu erkennen sind.

Das Disulfid 41 erscheint im Massenspektrum bei m/e 482,1060 (berechnet: 482,1076) und fragmentiert unter Abspaltung der Alkoxygruppen. Auch im ^{13}C - NMR - Spektrum von 41 fällt die hohe Symmetrie auf. Die Zuordnung der Signale erfolgt wieder mit Hilfe von Inkrementsystemen[56] und durch Vergleich mit dem Disulfid 12 f.



41

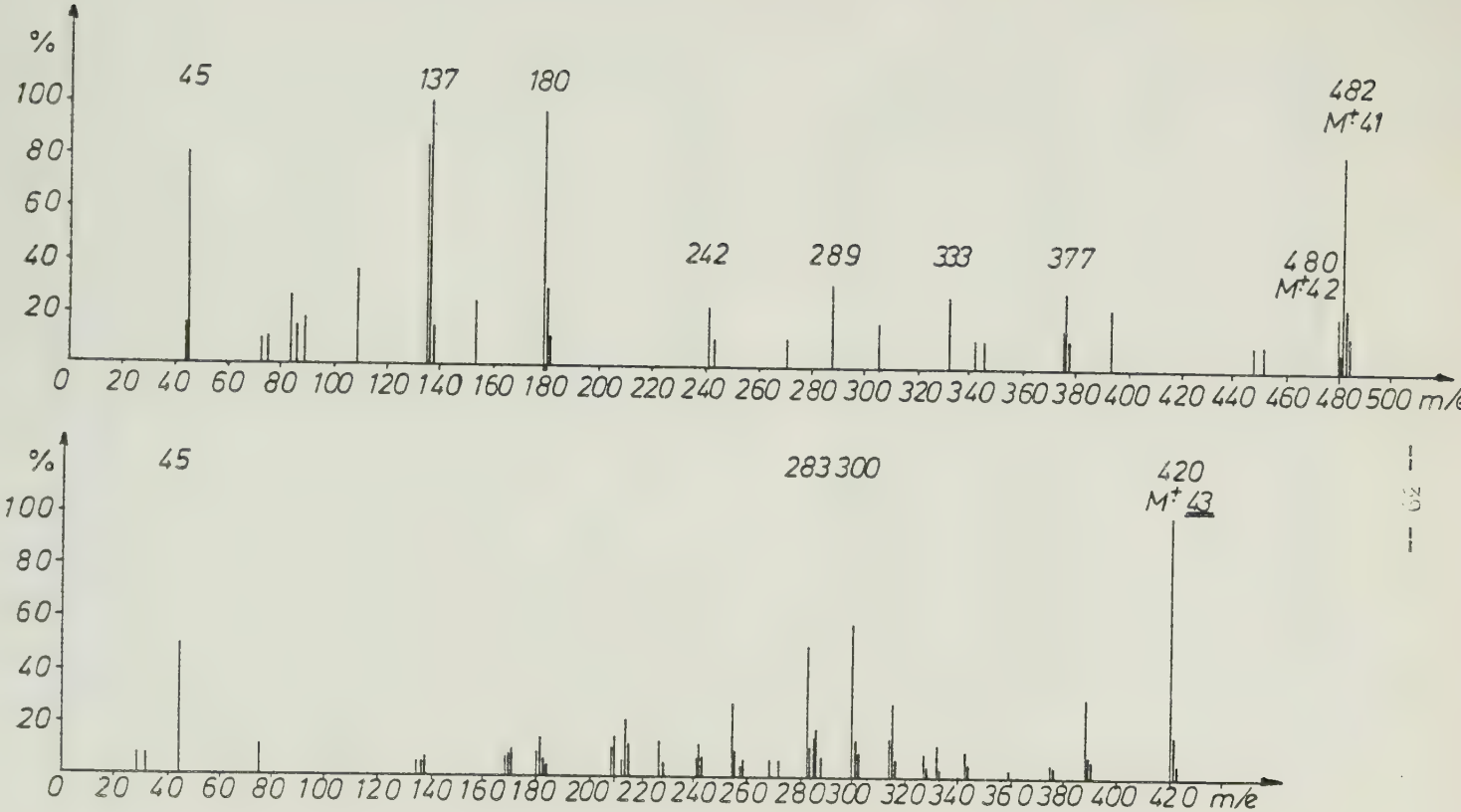
δ(ppm)	Zuordnung	δ(ppm)	Zuordnung
165,6	C-5	130,0	C-11
141,1	C-6	64,3	C-4
132,9		69,0	C-3
131,0	C-7,8,9	72,4	C-2
130,2		61,7	C-1
137,4	C-10		

Tab.11: ^{13}C - chemische Verschiebungen von 41 ($CDCl_3$/TMS)

Die Arylprotonen werden im 90 MHz Spektrum als Multiplett bei δ=7,74 ppm, die Diglykolprotonen wieder als AA'BB' - System bei δ=4,46 und 3,75 ppm, die OH - Gruppe bei δ=3,03 ppm registriert.

Im Massenspektrum von 41 beobachtet man noch einen kleinen Peak bei m/e 480. Er dürfte auf das Thiantnren 43 zurückzuführen sein. Die Hochauflösungsmessung ist mit der Elementarzusammensetzung $C_{22}H_{24}O_8S_2$ in Einklang (berechnet: 480,0904, gefunden 480,0905). Auch die Fragmentierung dieses Moleküls läßt sich verfolgen. Stabile Ionen sind $(M-CO)^{+\cdot}$ bei m/e 452, $(M-CH_3OH)^{+\cdot}$ bei m/e 448.

Abb. nächste Seite: 70 eV - Massenspektren von 41 und 43.


%
100
80
60
40
20
45
137
180
242
289
333
377
482
M+41
480
M+42
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500 m/e
%
100
80
60
40
20
45
283 300
420
M+43
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 m/e

4 METALLINDUZIERTE FRAGMENTIERUNGEN VON 1,2,3-THIADIAZOLEN

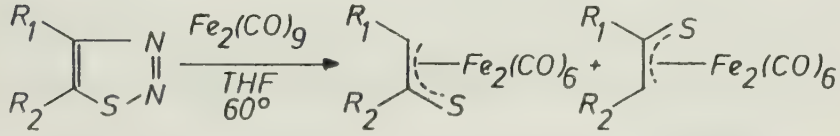
4.1 Vorbemerkungen

Thermische und photochemische Fragmentierungen von 1,2,3-Thiadiazolen erfordern große Energiebeträge, um die Aktivierungsschwelle der Stickstoffeliminierung zu überwinden. Ziel der "katalytischen" Reaktionsführung ist es, diese Aktivierungsschwelle entscheidend zu erniedrigen. Als potentielle Katalysatoren kommen zunächst Metalle, Metallsalze und Metallkomplexe in Betracht, und im weiteren Sinne auch Reagentien wie Säuren oder Basen.

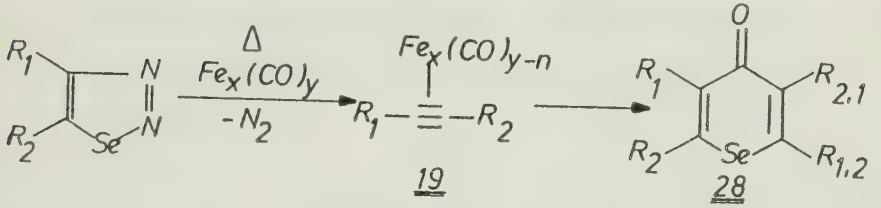
Metalle wie Kupfer, Silber, Rhodium und Palladium sowie deren Salze katalysieren die Stickstoffabspaltung aus α-Diazocarbonylverbindungen[61]. Dabei sollen einerseits Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen der Metalle und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome lockernd auf die C-N - Bindung wirken, zum anderen sollen die reaktiven Zwischenstufen durch Komplexierung stabilisiert werden. Die Unterdrückung der Wolff - Umlagerung der α-Diazoketone bei Metallkatalyse wird der relativen Stabilität der beteiligten Carbenoide zugeschrieben.

Die Übertragung der bei den α-Diazocarbonylverbindungen wirksamen Katalysatorsysteme auf die 1,2,3-Thiadiazole ist nicht möglich. Wahrscheinlich ist dafür die erhöhte Mesomeriestabilisierung der 1,2,3-Thiadiazole verant-

wortlich[62]. Dagegen ist die Ringöffnung der 1,2,3-Thiadiazole durch Dieisennonacarbonyl bekannt[16]. Rees erhielt so aus substituierten 1,2,3-Thiadiazolen jeweils zwei isomere Thioketocarbenkomplexe, die eine symmetrische Thiirenzwischenstufe wahrscheinlich machen.



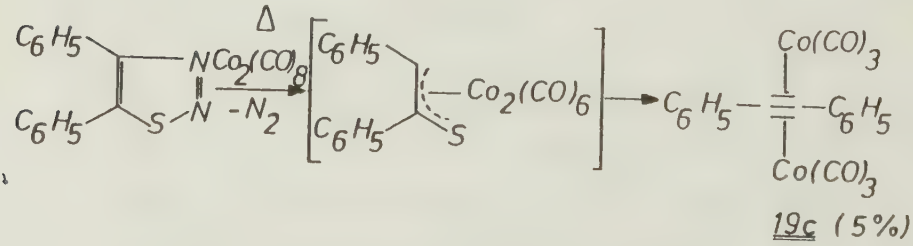
Ferner ist bekannt, daß Dieisenmonacarbonyl mit 1,2,3-Selenadiazolen über intermediäre Alkinkomplexe 19 zu 1,4-Selenapyronderivaten 28 reagiert[63].



4.2 Umsetzungen der 1,2,3-Thiadiazole mit Dicobaltoctacarbonyl

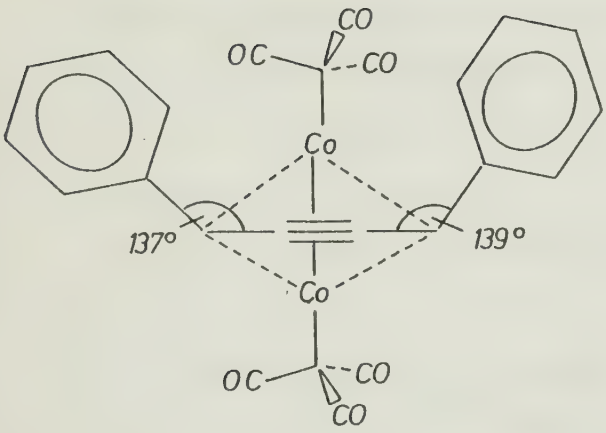
Dicobaltoctacarbonyl reagiert mit 1,2,3-Thiadiazolen unter Stickstoff und Kohlenmonoxid Abspaltung. Allerdings lassen sich definierte Reaktionsprodukte nur von solchen 1,2,3-Thiadiazolen erhalten, die Acetylene bilden, mit denen Dicobaltoctacarbonyl zu stabilen Acetylenkomplexen reagiert.

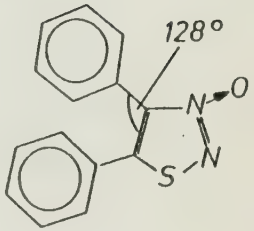
Aus 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol 1c erhält man den rotvioletten Diphenylacetylendicobalthexacarbonylkomplex 19c, der anhand seines IR - Spektrums und durch seinen massenspektrometrischen Zerfall eindeutig als solcher identifiziert wurde[64].



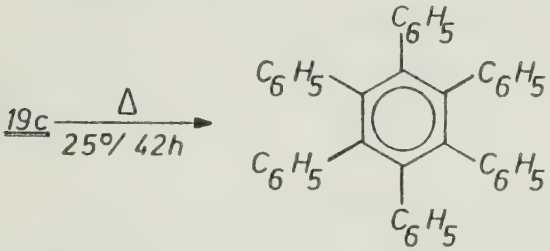
19c (5%)

Interessanterweise ist bei dem vorliegenden Komplex 19c die Kernverbindungsachse der Acetylenkohlenstoffatome nicht linear, sondern gewinkelt. Legt man im 1,2,3-Thiadiazol einen Bindungswinkel $R_1 - C_4 - C_5$ von ca. 128° zugrunde [8], so ist der Winkel derselben Strukturelemente im Komplex 19c mit 137 bzw. 139° nur unwesentlich aufgebogen [65,66].





Der Komplex 19c trimerisiert in einer Folgereaktion zu einem geringen Teil schon bei Raumtemperatur zu Hexaphenylbenzol.



20c

Die ebenfalls bekannte CO - Insertion zu Tetraphenylcyclopentadienon wird nicht beobachtet.

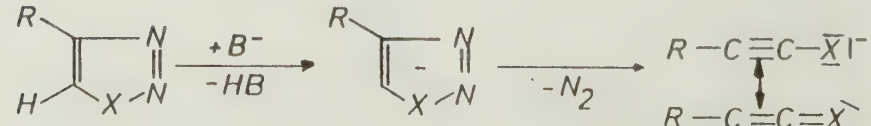
Die Umsetzung von Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazol 1g mit Dicobaltoctacarbonyl in absolutem THF unter Stickstoffatmosphäre liefert ein rotbraunes Öl, das sich an der Luft, an Aluminiumoxid oder an Kieselgel sofort zersetzt.

Nickeltetracarbonyl reagiert weder mit 4,5-Diphenyl-

1,2,3-thiadiazol noch mit Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazol. Mit Wolframhexacarbonyl reagiert das 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol in Acetonitril zu einem orangefarbenen Komplex, der sich bei der Chromatographie an Aluminiumoxid oder Kieselgel zersetzt. Die Elution mit polaren Eluenten ergibt nur Ausgangsprodukt.

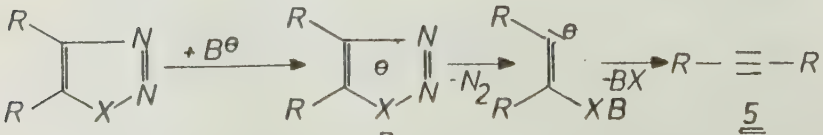
4.3 Fragmentierungen mit n-Butyllithium

Bei der Einwirkung starker Basen erleiden 1,2,3-Thiadiazole und 1,2,3-Selenadiazole Ringöffnung. Der einleitende Schritt ist dabei eine Säure-Base-Reaktion. Die Säurefunktion der 1,2,3-Thia(selena)diazole geht dabei entweder auf die CH - Acidität der Wasserstoffatome in 5 - Stellung, oder, bei 5 - substituierten Verbindungen, auf die Lewissäurewirkung durch Salzbildung am Schwefel- bzw. Selenatom zurück. Dementsprechend beobachtet man zwei grundsätzlich verschiedene Folgereaktionen:



1: X = S
29: X = Se

30

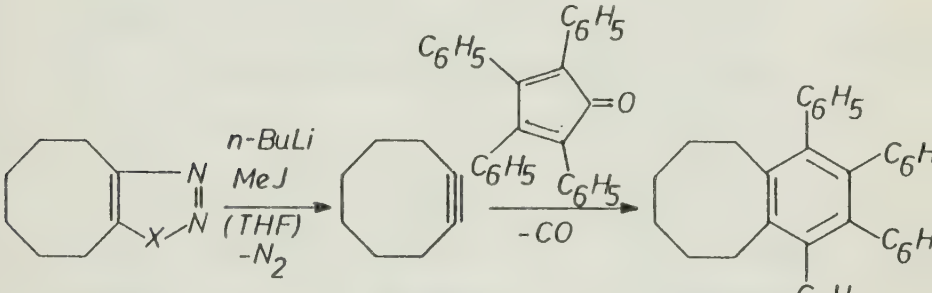


B

5

Im ersten Fall führt die Ringspaltung unter Denitrogenierung zu den mesomeren Anionen von Inthiolen/Thioketenen 30 (bzw. Inselenolen/Selenoketenen 31). Im zweiten Fall schließt sich an die Stickstoffeliminierung die Abspaltung von X unter Bildung von Alkinen 4 an[67-69].

Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazol wie auch -selenadiazol liefert bei der Umsetzung mit n-Butyllithium unter schonenden Bedingungen (-78°C) Cyclooctin.



1g (X=S)
29g (X=Se)

4g 70%
4g 85%

32g 67%
32g 67%

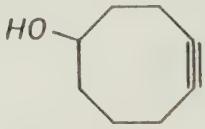
Gaschromatographisch läßt sich Cyclooctin dabei in 70 %iger bzw. 85 %iger Ausbeute nachweisen. Neben Cyclooctin (m/e 108) können mit Hilfe einer Glaskapillarsäule noch n-Octan (m/e 114, rel. Ausb. 4 %) und Methylbutylsulfid (m/e 104, rel. Ausb. 55 %) abgetrennt und im gekoppelten Massenspektrometer nachgewiesen werden.
Die Identität des Cyclooctins wird auch durch die Abfangreaktion mit Tetracyclon bestätigt, das entstehende 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9-hexahydrobenzocycloocten wird durch Vergleich mit einer authentischen Probe

und durch Elementaranalyse gesichert[70].

Die Messung des bei der Reaktion abgespaltenen Stickstoffs ergibt, daß pro Mol n-Butyllithium ein Mol Stickstoff eliminiert wird. Eine metallierte Zwischenstufe kann nicht gefaßt werden; unmittelbar nach Reaktionsbeginn tritt der für Cyclooctin charakteristische Geruch auf. Überschüssiges n-Butyllithium kann durch Zugabe von Methanol oder Methyljodid zerstört werden.

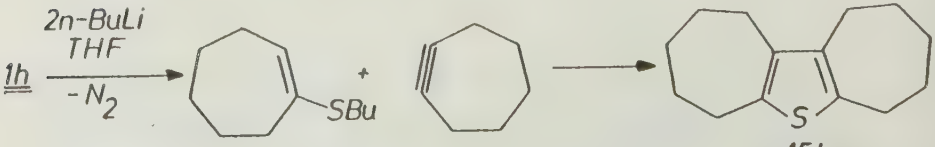
An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß nach der n-Butyllithium - Methode inzwischen hochgespannte benzokondensierte[71] bzw. funktionalisierte[72] Cyclooctine in guten Ausbeuten dargestellt werden.

4r

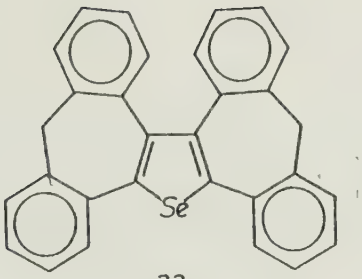


4s

Erhöht man die Aktivierungsbarriere für die CX-Bindungsspaltung, dann wird der letzte Schritt zur Bildung von Alkinen 4 nur noch teilweise vollzogen und man beobachtet als interessante Variante die Bildung von Thiophen 15 h bzw. Selenophen 33[73].



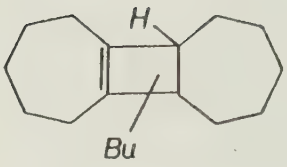
15h



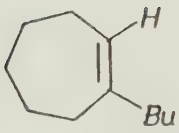
33

Da gleichzeitig mit der C-X - Bindungsspaltung die Umhybridisierung zum sp - Kohlenstoff mit linearer Geometrie erfolgt, erhöht sich die Aktivierungsenergie ganz wesentlich bei der Entstehung stark gespannter Cycloalkine. Dabei wird die C-Se - Bindung etwas leichter gespalten als die C-S - Bindung. Demzufolge läßt sich bei der Umsetzung von Cyclohepta(-d)-1,2,3-selenadiazol freies Cycloheptin mit Tetracyclon abfangen, während dies bei der Zersetzung von Cyclohepta(-d)-1,2,3-thiadiazol nicht mehr möglich ist.

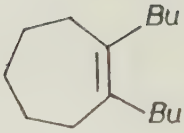
Das intermediäre Auftreten des freien Cycloheptins, obwohl es im Falle 1 h nicht abgefangen werden kann, wird durch die Ergebnisse von Brandsma[74] bei der Metallierung von 1,4-Dithiinen gestützt. In keinem Fall beobachteten die Autoren die Entschwefelung eines 1,4-Dithiins zum Thiophen.



34



35

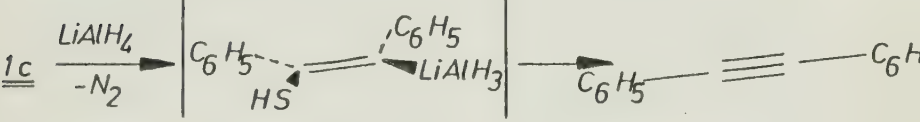


36

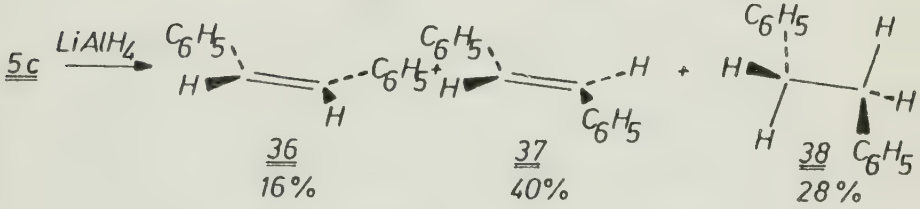
Hauptprodukt ist bei der Fragmentierung von Cyclohepta(-d)-1,2,3-thiadiazol 1h eine farblose Flüssigkeit von hoher Reaktivität. Sie addiert Brom. Unter HBr - Abspaltung tritt jedoch eine unmittelbare Zersetzung ein. Das ^{1}H-NMR - Spektrum dieser Verbindung zeigt nur ein breites Multiplett aliphatischer Protonen zwischen δ=2,2 und 1,3 ppm. Es handelt sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}$ (Elementaranalyse), deren Molekülion bei m/e 246 auftritt. Die spektroskopischen Befunde deuten auf ein Cycloaddukt 34 aus Cycloheptin und 1-Butylcyclohepten hin. 1-Butylcyclohepten (m/e 152) 35 und 1,2-Di-n-butylcyclohepten 36 können mit Hilfe der GC-MS - Kopplung gefunden werden.

4.4 Fragmentierungen mit Lithiumaluminiumhydrid

Als Base, die zur Stickstoffeliminierung aus 1,2,3-Thiadiazolen führt, muß man bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Hydridion betrachten.
Die Umsetzung von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol 1c mit $LiAlH_4$ in absolutem Ether führt zu Tolan 5c, cis- und trans-Stilben 36,37 und Diphenylethan 38.



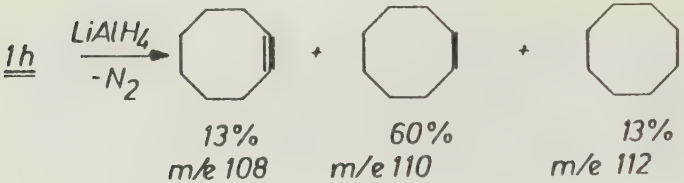
5c
16 %



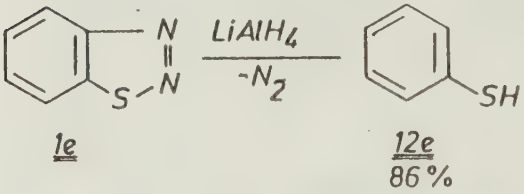
36 16 % 37 40 % 38 28 %

Analog der Reaktion des n-Butyllithiums dürfte auch hier die Base das Schwefelatom des 1,2,3-Thiadiazols angreifen, so daß zumindestens intermediär eine metallorganische Verbindung auftreten sollte. Von dieser Stufe aus erfolgt die Entschwefelung zum Tolan.
Die Stilbene und das Diphenylethan sind Reduktionsprodukte des Tolans[75], könnten aber auch durch direkte Reaktion mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid mit dem metallorganischen Intermediat zustandekommen.

Auch im Falle des Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazols 1g findet man die entsprechenden Hydrogenierungsprodukte.



Das Cyclooctin kann nicht nur mit Hilfe der GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden, sondern kann auch mit Tetracyclon noch nach der Hydrolyse zu 5 % abgefangen werden.



Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Benzo-1,2,3-thiadiazol 1e mit $LiAlH_4$. Als einziges nachweisbares Produkt erhält man Thiophenol, das sich in 86 %iger Ausbeute isolieren läßt. Gaschromatographisch läßt sich kein Benzol nachweisen.

5 PHOTOLYSE DER 1,2,3-THIADIAZOLE

5.1 Vorbemerkungen

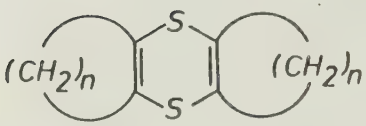
Die UV - Spektren der 1,2,3-Thiadiazole zeigen drei unterscheidbare Maxima. Das langwelligste bei $\lambda_{max.} \approx$ 300 nm ist intensitätsschwach und in unpolaren Lösungsmitteln nur als Schulter ausgebildet. Beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln wird es bathochrom verschoben ($\lambda_{max} \approx 320$ nm). Diese Rotverschiebung wird als Hinweis auf einen partiell verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ - Übergang gedeutet. Den beiden kurzwelligen, intensitätsstarken Absorptionen bei $\lambda_{max} \approx 260$ und 220 nm werden symmetricerlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge zugeordnet.

Die Anregung des langwelligsten Übergangs führt zu keinem nennenswerten Umsatz. Die Erfahrung zeigt, daß für die Photolyse der 1,2,3-Thiadiazole am besten der langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang bei $\lambda \approx 260$ nm angeregt wird. Man belichtet daher in Quarztauchkühlern mit einer Hanovia - Hg - Mitteldrucklampe (450 W) durch einen Vycor - Filter. Als Lösungsmittel hat sich Benzol bzw. bei Tieftemperaturbelichtungen Toluol bewährt.

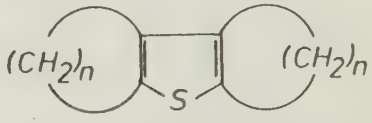
Die Photolyse aryl- und alkylsubstituierter 1,2,3-Thiadiazole führt in der Regel zu 1,3-Dithiolen, 1,4-Dithiinen und Thiophenen[76-78]. In einem Fall wird von der Bildung eines Trithiepins berichtet[74].

5.2 Photolyse der Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole

Die Photolyse von 1 g,h und 1 i[79] führt zu den entsprechenden 1,4-Dithiinen 9 g-i und Thiophenen 15 g-i.



9g 13% F 131 (n = 6)
9h 22% F 91 (n = 5)
9i[49] 7% (n = 4)



15g 31% F 90 (n = 6)
15h 13% F 79 (n = 5)
15i[49] 9% (n = 4)

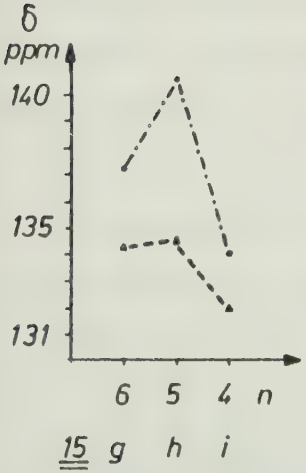
Bei der Chromatographie erhält man als erste Fraktion stets die Thiophene in Form farbloser Kristalle. Im Massenspektrum dieser Verbindungen beobachtet man den Molekülpeak als intensivstes Signal. Die Schwefeleliminierung ist unbedeutend. Typisch dagegen ist das Auftreten von um eine oder mehrere Methylengruppen verkürzten Fragmenten, die man auch im Massenspektrum der 1,4 - Dithiine wiederfindet.

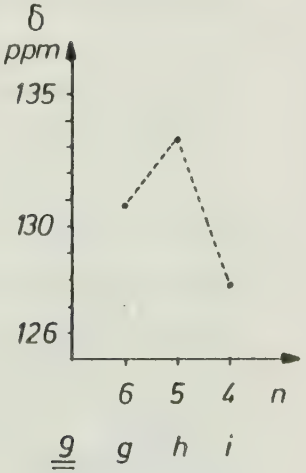
In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR - Spektren kommt ebenfalls die enge, strukturelle Verwandtschaft beider Verbindungsklassen zum Ausdruck. Die ^{1}H - NMR - Spektren zeigen für die allylischen Methylengruppen eine Verschiebung zu tiefem Feld. Die Signale sind infolge der zahlreichen Kopplungsmöglichkeiten breit und zeigen wenig Struktur.

Verb.	allylische CH_2 δ (ppm)	übrige CH_2 δ (ppm)
15 g	2,8 - 2,4 (m,8H)	1,7 - 1,2 (m,16H)
15 h	2,8 - 2,4 (m,8H)	1,8 - 1,4 (m,12H)
9 g	2,7 - 2,4 (m,8H)	1,7 - 1,5 (m,16H)
9 h	2,5 - 2,3 (m,8H)	1,7 - 1,4 (m,12H)

Tab. 12: ^1H - chemische Verschiebungen der 1,4 - Dithiine 9 und der Thiophene 15. Meßfrequenz 60 MHz, $CDCl_3$/TMS als interner Standard.

Im ^{13}C-NMR - Spektrum der Thiophene findet man zwei Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome, während bei den 1,4-Dithiinen aus Symmetriegründen nur 1 Signal beobachtet wird. Die chemischen Verschiebungen dieser C-Atome variieren in Abhängigkeit von der Ringgröße.





Dieser "Zick-Zack" - Effekt tritt auch bei den entsprechenden Selenophenen auf[65]. Die ^{13}C - chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Verb.	olefinische C-Atome δ (ppm)	aliphatische C-Atome δ(ppm)
15 g	134,2 / 137,1	32,3; 30,6; 27,1; 26,0(2x); 25,2
15 h	134,5 / 140,6	32,8; 29,7; 28,6; 28,5; 27,7
15 i[79]	132,0 / 134,0	--
9 g	130,9	33,3; 29,7; 26,3
9 h	133,3	36,0; 31,7; 26,4
9 i[79]	127,9	--

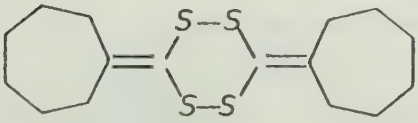
Tab. 13: ^{13}C- chemische Verschiebungen der Thiophene 15 und 1,4-Dithiine 9. Gemessen in $CDCl_3$/TMS

1,3-Dithiolderivate 14 g und h entstehen nicht, dagegen ist das 1,3-Dithiol 14 i als Hauptprodukt isoliert worden. Eine Zersetzung von 14 g,h während der Aufarbeitung kann durch die Aufnahme eines ^{13}C-NMR - Spektrums des Reaktionsgemisches ausgeschlossen werden.

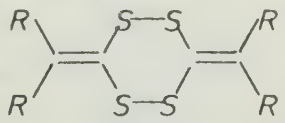
Statt dessen isoliert man bei der Photolyse von 1 g eine gelbe, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}S_4$ ($M^{+\cdot}$344) vom F. 88 - 89 °C. Ihr Molekülpeak wird im Massenspektrum bei m/e 344 registriert. $(M-32)^{+\cdot}$ und $(M-64)^{+\cdot}$ als Ionen, aus denen sukzessive Schwefel abgespalten wird, treten mit erstaunlich geringer Intensität auf. Das Fragmention m/e = 204 $(C_8H_{12}S_3)^{+\cdot}$ entsteht durch Eliminierung des Thioketens 6 g aus dem Molekülion. Es zerfällt seinerseits unter Schwefelabspaltung zum Thioketen 6 g, das bei m/e = 140 mit hoher Intensität auftritt.

Das ^{1}H-NMR - Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Multipletts bei δ=2,7 - 2,4 ppm (8H) für die allylischen, und 1,9 - 1,5 ppm für die übrigen Protonen (16H). Durch die geringe Auflösung dieser Multipletts ist aus ihnen keine weitere Strukturinformation zu entnehmen.

Im ^{13}C-NMR - Spektrum kommt zum Ausdruck, daß es sich um eine symmetrische Verbindung mit zwei verschiedenen olefinischen Kohlenstoffatomen handelt, die bei δ = 146,637 und 126,895 ppm absorbieren. Im Aliphatenteil des Spektrums, sowohl in $CDCl_3$ als auch in C_6D_6, beobachtet man nur Absorptionen für drei verschiedene Arten von C-Atomen (δ = 34,86; 29,40; 27,71 in C_6D_6, 34,728; 29,209; 27,559 ppm in $CDCl_3$). Somit kommen nur symmetrische Moleküle mit zwei Arten olefinischer C-Atome in Betracht. Der Strukturvorschlag 18g ist damit in Einklang zu bringen. Substituierte 3,6-bis-Ethyliden-1,2,4,5-tetrathiane 18 sind in der Literatur bekannt[80,81]. Eine Verbindung ähnlicher Struktur findet man auch bei der Photolyse des Cyclododeca(-d)-1,2,3-thiadiazols und des Cycloocta(-d)-1,2,3-selenadiazols[79,82].

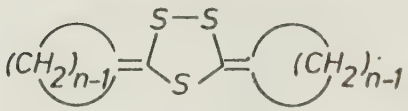


18g

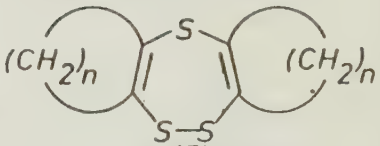


R = C_6H_5
R = CF_3

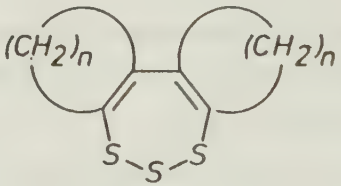
Bei der Photolyse von 1_h wird eine Verbindung $C_{14}H_{20}S_3$ in Form leuchtend gelber Kristalle vom F. 124 - 125 °C gefunden, für die eine der Strukturen 17, 39 oder 40 in Betracht zu ziehen ist.



39h



17h

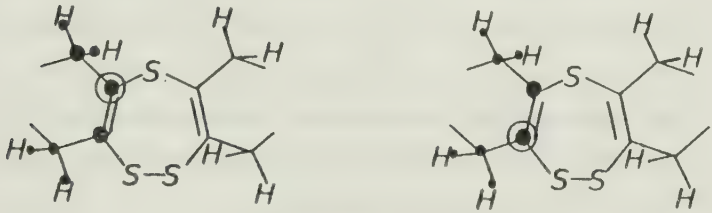


40h

Hier wird wiederum keine S_4-Verbindung beobachtet. Die Verbindung, für die hier die Struktur 17_h angenommen werden soll, erscheint im Massenspektrometer mit dem Molekülion bei m/e 284. Daneben tritt das Fragment $(C_7H_{10}S)^+$ mit höchster Intensität auf. Das ^{1}H-NMR - Spektrum zeigt zwei Multipletts bei δ =2,6 - 2,2(8H) und 1,7 - 1,5 ppm (12H), die wenig Strukturinformation enthalten.

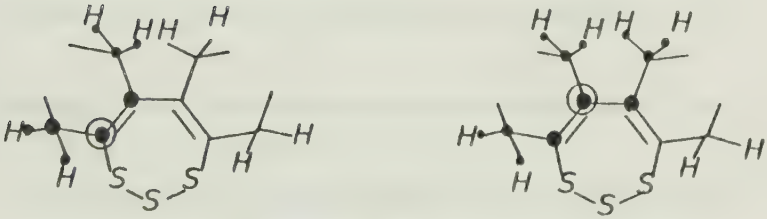
Im ^{13}C-NMR - Spektrum findet man zwei Absorptionen für olefinische Kohlenstoffatome bei δ = 136,9 und 126,1 ppm. Im aliphatischen Bereich absorbieren fünf C-Atome, zwei allylische bei δ= 35,3 und 34,8 ppm und drei aliphatische bei δ= 27,3; 26,9; 25,8 ppm. Auch mit Hilfe der gekoppelten ^{13}C-NMR - Spektren konnte keine Unterscheidung unter den drei Möglich-

keiten getroffen werden. Für eine 1,2,5-Trithiepin-struktur muß angenommen werden, daß beide olefinischen C-Atomsorten jeweils nach zwei Richtungen mit den Protonen koppeln. Die Überlagerung der ^{13}C-^{1}H Kopplungs-muster sollte für jedes der beiden C-Atome zu einem in fünf Linien aufgespaltenen Signal führen.



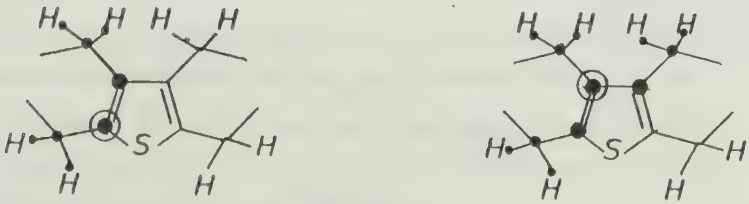
Kopplung in

2 ⇜⇝ Richtungen ⇝⇝ 2



Kopplung in

2 ⇜⇝ Richtungen ⇝⇝ 3



Kopplung in

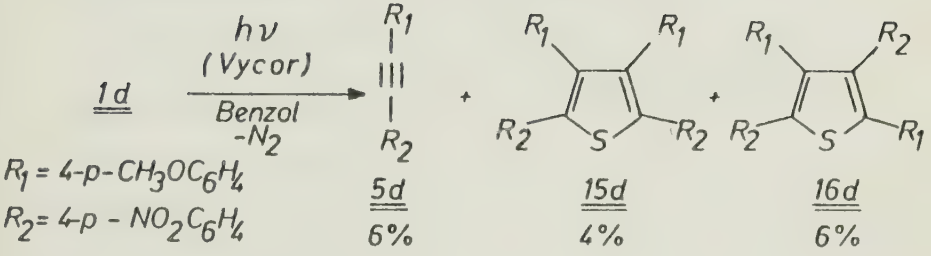
2 ⇜⇝ Richtungen ⇝⇝ 3

Tatsächlich beobachtet man jedoch für das Signal bei δ= 137 ppm ein breites Multiplett ohne eindeutige Feinstruktur, während das andere C-Atom die erwartete Aufspaltung zeigt. Leider kann nun nicht etwa die Struktur 17 ausgeschlossen werden, denn die Signalverbreiterung könnte auch auf die Beweglichkeit des Trithiepingerüstes zurückzuführen sein, da Konformationsänderungen die Kopplungskonstanten stark beeinflußen. Für die Strukturen 39 und 40 wären ganz ähnliche Spektren zu erwarten. Aufschluß darüber, welche Struktur nun zutreffend ist, kann somit nur die Röntgenstrukturanalyse oder die ^{33}S-PFT-NMR - Spektroskopie geben.

Weder ein 1,3-Dithiolderivat noch Cycloheptin kann im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, auch nicht bei Tieftemperaturbelichtungen in Toluol bei - 80 °C.

5.3 Photolyse des push-pull-substituierten Thiadiazols 1 d

Abschließend interessiert noch die Frage, inwieweit bei der Photolyse aromatisch substituierter 1,2,3-Thiadiazole Alkinbildung **stattfindet.**
Tolan 5 c wird bei der Photolyse von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol nicht gefunden. Im Gegensatz dazu entsteht das 1(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-acetylen 5 d bei der Photolyse von 1 d. Als weitere Produkte treten die Thiophene 15 d und 16 d auf.



Den eindeutigen Beweis für das Vorliegen des freien Alkins liefert die Acetylenbande im IR - Spektrum. Die konjugierte C≡C - Dreifachbindung absorbiert stark bei 2210 cm^{-1}. Weiter findet man die Aromatenbanden bei 1605, 1600 und 1570 cm^{-1}, die aromatische Nitrogruppe bei 1520 und 1340 cm^{-1}, und, wenig ausgeprägt, die CH-Valenzschwingungen der Methoxygruppe bei 2800 cm^{-1}.

Das 90 MHz ^{1}H-NMR - Spektrum weist im Aromatenbereich zwei AA'BB' - Systeme mit den Schwerpunkten δ= 7,91 und 7,20 ppm auf. Die Protonen der Methoxygruppe erscheinen als Singulett bei δ = 3,84 ppm.

Als einzige weitere Reaktionsprodukte erhält man zwei kristalline Verbindungen mit der Masse $M^{+\cdot}$=538 m/e und gleicher Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_2O_6S$. Die ^{1}H-NMR - Spektren zeigen für die eine Verbindung mehrere Multipletts bei δ= 8,2 - 6,8 ppm (16H), die vermutlich auf vier AA'BB' - Systeme zurückzuführen sind. Zwei Singuletts bei δ= 3,83 und 3,87 ppm mit zusammen 6 Protonen verdeutlichen, daß zwei chemisch nicht äquivalente Methoxygruppen im Molekül vorliegen, ein Beweis für die Struktur des unsymmetrischen Thiophens 16 d. Die andere Verbindung ist das symmetrische Thiophen 15 d, wie zwei AA'BB' - Systeme

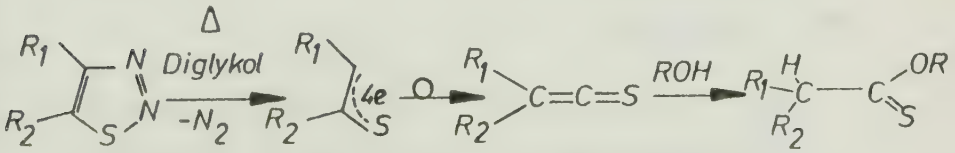
mit den Schwerpunkten δ= 7,73 und 6,98 ppm, sowie ein Signal für die Protonen der zwei Methoxygruppen bei δ = 3,79 ppm beweisen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über die thermische, photochemische und metallinduzierte Fragmentierung von z. T. neu synthetisierten 1,2,3-Thiadiazolen berichtet.

Eine EHMO - Rechnung für den Grundkörper des 1,2,3-Thiadiazols bestätigt die Annahme einer relativ geringen Bindungsstärke für die S-1 - N-2 - Bindung. Für die Stickstoffatome wird ein Elektronenüberschuß errechnet, für die Kohlenstoffatome ein Elektronendefizit. Die Bindungen C-4 - N-3 und C-5 - S-1 weisen beträchtliche π - Bindungsanteile auf. Die Ringfragmentierung wird danach mit der Spaltung der S - N - Bindung einsetzen und zu molekularem Stickstoff und einem relativ energiereichen Primärfragment 2 führen.

Die Thermolysen der 1,2,3-Thiadiazole werden in Diglykol als hochsiedendem Lösungsmittel ausgeführt. Als wichtigste Reaktion beobachtet man die Umlagerung der Primärfragmente zu Thioketenen, die das Nucleophil Diglykol addieren:

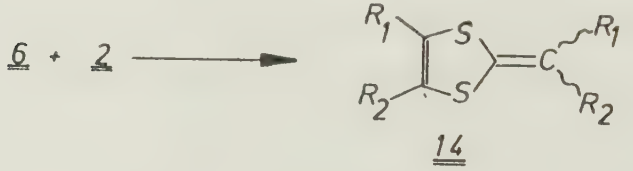


1 2 6 7

Die Reaktion ist als S-analoges Gegenstück zur Wolff-Umlagerung der α-Diazoketone von besonderem synthetischen

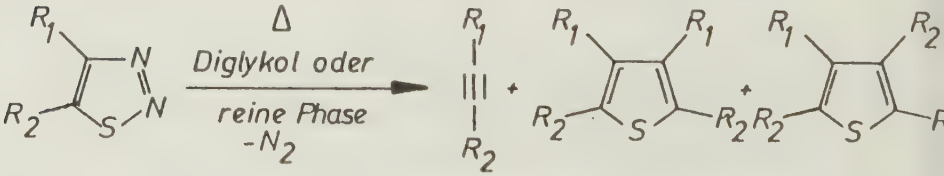
Wert. Durch Zusatz von Wasser sind unmittelbar Carbonsäureester zugänglich. Diese erhält man auch bei der Thermolyse unter Druck in Gegenwart von wässrigem Methanol.

Bei phenylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazolen tritt die 1,3-Dithiolbildung in den Vordergrund.



14

Die Schwefeleliminierung aus den Primärfragmenten spielt eine untergeordnete Rolle. Als einziges Acetylen bei der Thermolyse arylsubstituierter 1,2,3-Thiadiazole ist bis jetzt das push-pull System 5 d nachgewiesen worden. Es wird von den Thiophenen 15 d und 16 d begleitet.



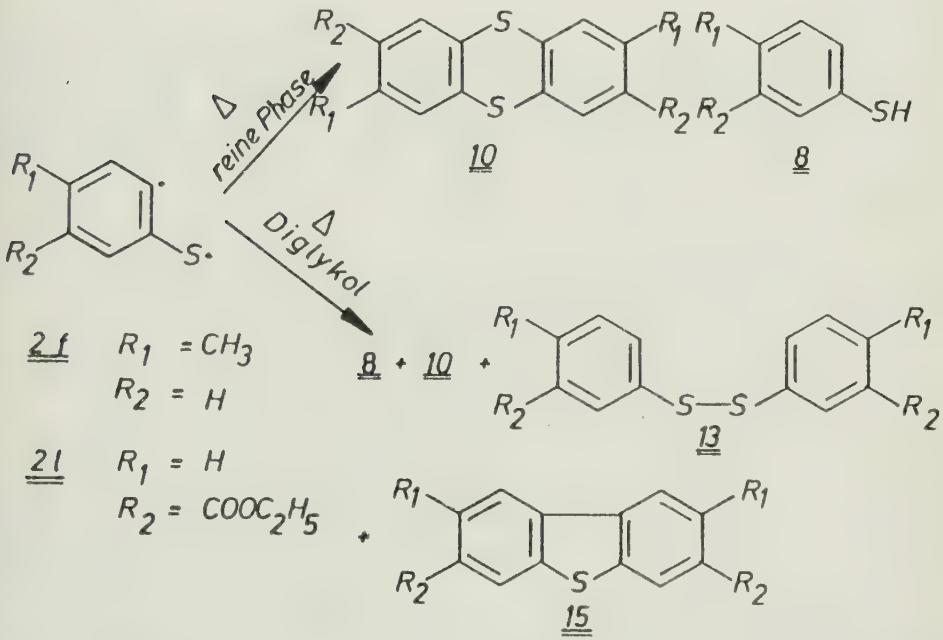
1d 5d 15d 16d

R_1 = 4-$CH_3OC_6H_4$ -

R_2 = 4-$NO_2C_6H_4$ -

Die Thiophenbildung aus Primärfragmenten 2 und freien Acetylenen kann dadurch belegt werden, daß ihr Anteil in Gegenwart von Diphenylacetylen zunimmt.

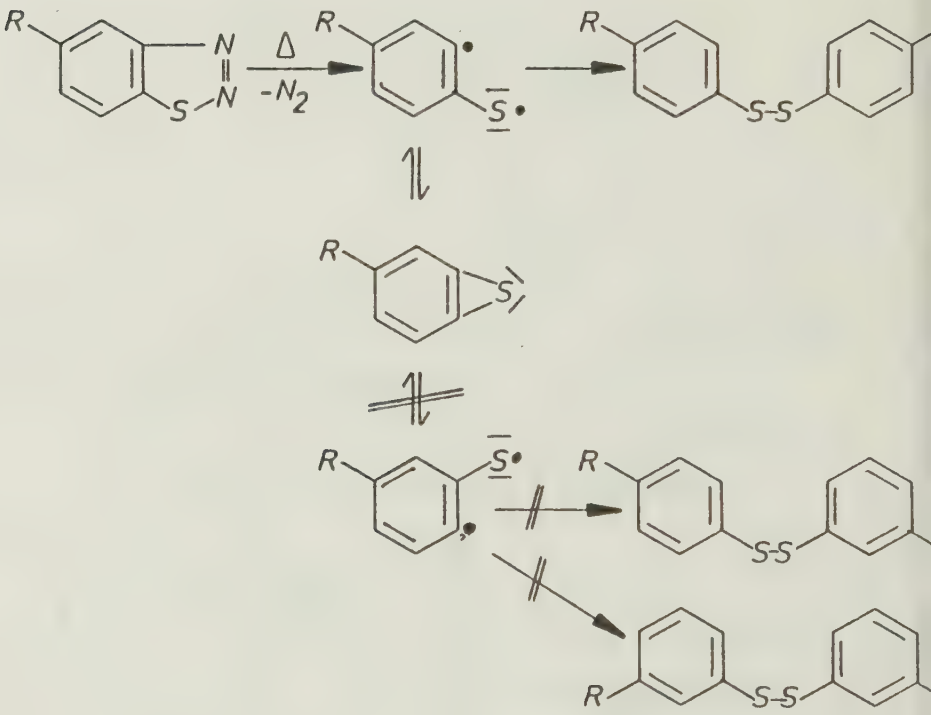
Die Thermolyse benzokondensierter 1,2,3-Thiadiazole führt in reiner Phase zu den entsprechenden Thianthrenen 10, begleitet von geringen Mengen an Thiophenol 8.



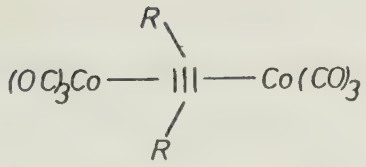
Dagegen treten bei der Thermolyse in Diglykol zusätzlich noch das Disulfid 13 und das Thiophen 15 auf. Alkoxycarbonylsubstituierte Benzosysteme werden gleichzeitig umgeestert. Es entstehen die reinen und gemischten Ester der jeweiligen Verbindung.

Im Falle des 5-Methylbenzo-1,2,3-thiadiazols kann eine Benzothiirenzwischenstufe bei der Entstehung des Disulfids

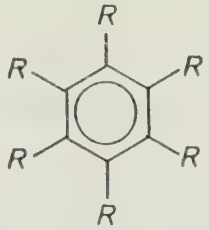
ausgeschlossen werden. Auch in den anderen Fälle werden keine Isomerisierungsprodukte gefunden, die auf eine Thiirenbeteiligung hinweisen.



Metalle und Metallsalze, die die Zersetzung von α-Diazoketonen katalysieren, sind bei 1,2,3-Thiadiazolen unwirksam. Mit Dicobaltoctacarbonyl beobachtet man bei Raumtemperatur Zerfall unter Bildung von Acetylenkomplexen 19.



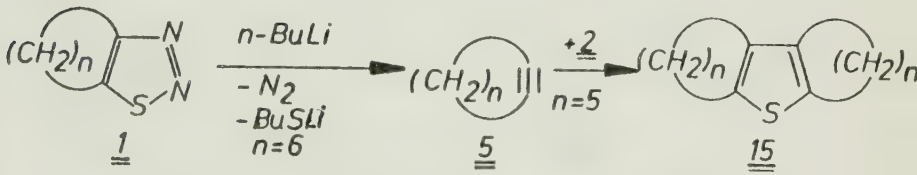
19



20

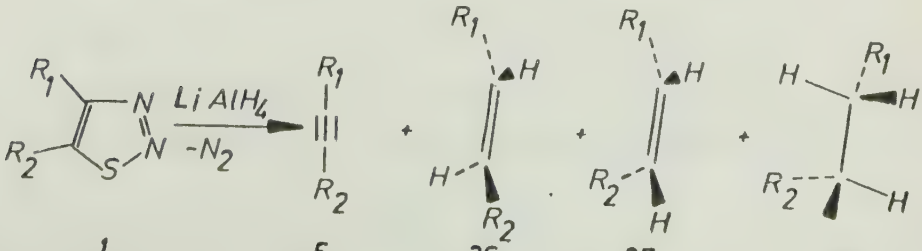
Daneben treten Benzolsysteme als Trimerisierungsprodukte der Acetylene auf.

Besonders schonend verläuft die baseninduzierte Fragmentierung der Cycloalka(-d)-1,2,3-thiadiazole. Bei Umsetzung von Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazolen erhält man auf diese Weise Cyclooctine, deren Ringe erheblich gespannt sind. Cycloheptin wird nicht beobachtet. Es addiert sich infolge seiner höheren Reaktivität an ein Primärfragment 2 h unter Bildung des Thiophens 15 h.



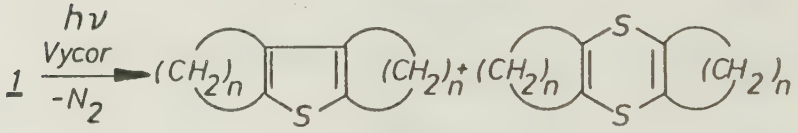
1 5 15

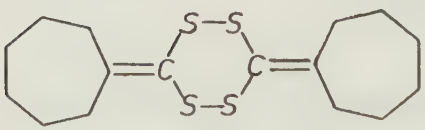
Mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgt unter Stickstoffeliminierung Hydrogenierung der 1,2,3-Thiadiazole.



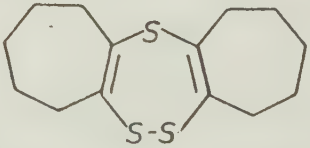
1 5 36 37 38

Direkte Photolyse durch Einstrahlung in den langwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang der 1,2,3-Thiadiazole führt in der Regel zu Thiophenen und 1,4-Dithiinen. Interessanterweise treten daneben Verbindungen auf, deren Schwefelgehalt mit der Ringgröße abnimmt. So erhält man aus Cycloocta(-d)-1,2,3-thiadiazol das Tetrathian 18 g, aus Cyclohepta(-d)-1,2,3-Thiadiazol eine Verbindung 17 h, der wahrscheinlich eine 1,2,5-Trithiepinstruktur zukommt, und für Cyclohexa(-d)-1,2,3-thiadiazol letztlich das 1,3-Dithiol.



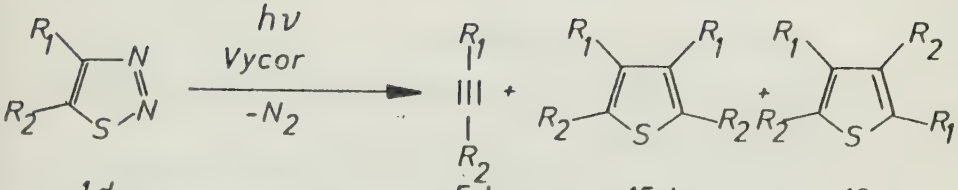


18 g



17 h

Schließlich wurde in dem "push-pull" - Thiadiazol 1 d ein System gefunden, das bei Belichtung erstmals das Acetylen 2 d liefert. Arylsubstituierte Acetylene sind bis jetzt bei der Photolyse der entsprechenden 1,2,3-Thiadiazole nicht beobachtet worden. Auch das Auftreten der beiden Thiophene ist bemerkenswert.



1d 5d 15d 16d

R_1 = 4-$CH_3OC_6H_4$-
R_2 = 4-$NO_2C_6H_4$-

Einen Überblick über die Gesamtheit der bei der Fragmentierung von 1,2,3-Thiadiazolen beobachteten Reaktionen gibt die Übersicht auf der Seite 7.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden als KBr - Preßlinge, als Film oder in CCl_4 mit einem Perkin - Elmer 21 IR - Spektrometer gemessen.

Zur Aufnahme von 60 MHz ^{1}H-NMR - Spektren diente ein A-60 NMR - Spektrometer der Firma Varian, die 90 MHz ^{1}H-PFT-NMR - Spektren mit den Geräten HFX 90 und WH 90 der Firma Bruker Physics. Gemessen wurde in $CDCl_3$ oder in CCl_4 mit TMS als internem Standard.

Die ^{13}C-PFT-NMR - Spektren wurden mit den Spektrometern HFX 90, WH 90 und WP 80 der Firma Bruker Physics gemessen. TMS diente als interner Standard und $CDCl_3$ als Lösungsmittel. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels wurde als Locksignal verwendet. Die Fourier - Transformation wurde mit den Computern BNC - 28 und BNC - 12 der Firma Bruker - Nicolet durchgeführt.

Die Massenspektren wurden mit den Geräten MS 9 der Firma AEI und 711 der Firma Varian MAT aufgenommen. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 100 - 200 °C, die Ionisierungsenergie 70 bzw. 20 eV; es wurde ein direktes Einlaßsystem verwendet. Die mit einem Gaschromatographen getrennten Proben wurden mit einem LKB - Massenspektrometer bei 70 eV aufgenommen. Zur Trennung im GC diente eine 15 m lange, mit 2 % Carbawax belegte Glaskapillarsäule.

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausge-

führt.

Die Schmelzpunkte wurden in einem Apparat der Fa. Büchi bestimmt und sind, wie auch die Siedepunkte, unkorrigiert.

7.2 Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole

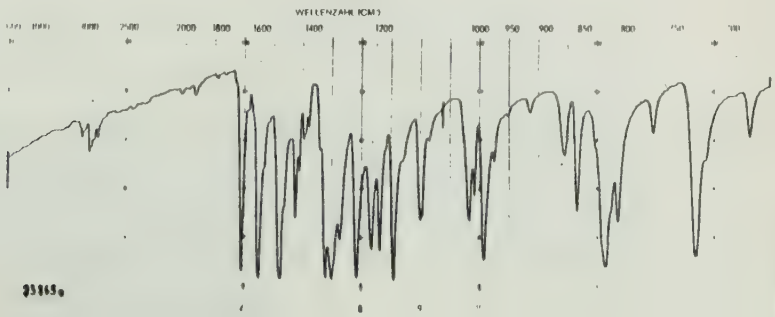
Die Thiadiazole 1 a-c und 1e-j wurden nach Literaturvorschriften dargestellt[15,18-22].

7.2.1 4(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,2,3-thiadiazol 1 d

Zu 0,064 mol Aluminiumchlorid und 50 ml Anisol gibt man 0,05 mol 4-Nitrophenylessigsäurechlorid unter Rühren und Konstanthalten der Temperatur. Man erwärmt anschließend 5 Stunden lang auf 50 °C und gießt dann auf 100 g zerstoßenes Eis. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 2 %iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, vom Lösungsmittel abgezogen und aus Petrolether (60-90)/Ether kristallisiert.

F. 116-117 °C Ausbeute 23,5 g (87 % d. Th.)

Keton 22 d



^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,65 (m, 4H), AA'BB' - System des 4-Nitrophenylrestes

7,50 (m, 4H), AA'BB' - System des 4-Methoxyphenylrestes

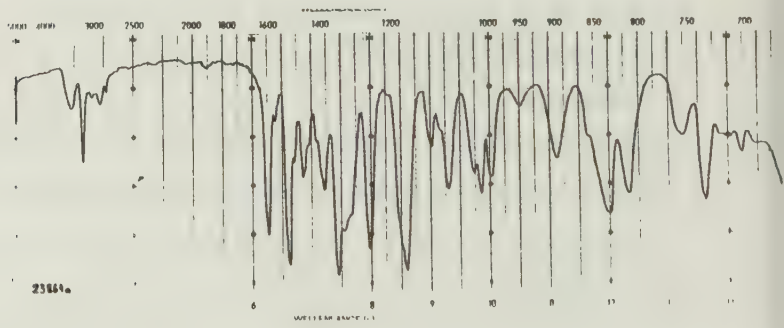
4,28 (s, 2H), Methylengruppe

3,85 (s, 3H), Methoxygruppe

0,085 mol des so dargestellten Ketons 22_d werden in 15 ml Ethanol gelöst und mit 16,8 g (0,09 mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid am Rückfluß 4 h lang erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man 23_d in Form schwach gelber Kristalle.

F. 155 °C Ausbeute: 29,8 g (80 % d. Th.)

Tosylhydrazon 23_d



IR-Spektrum von 23_d

29,4 g (0,067 mol) des Tosylhydrazons 23_d wurden analog der Vorschrift von Hurd und Mori[18] unter Eiskühlung mit vorgekühltem Thionylchlorid (50 ml) 3 Stunden lang bei Raumtemperatur behandelt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid abgezogen und der Rückstand über Kieselgel 60 mit Benzol chromatographiert. Man erhält nach Umkristallisieren gelbe Kristalle.

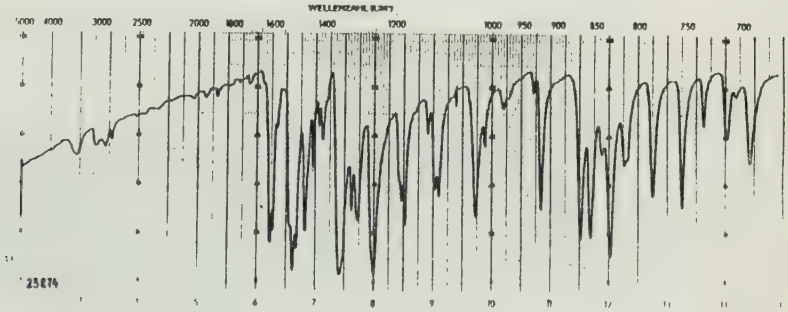
F. 135,5 °C Ausbeute: 15,78 g (75 % d. Th.)

Thiadiazol 1_d

Elementaranalyse, $C_{15}H_{11}N_3O_3S$, MG: 313

ber. C: 57,50 % H: 3,51 % S: 10,22 % N: 13,42 %

gef. C: 57,84 % H: 3,67 % S: 11,31 % N: 13,33 %



IR - Spektrum von 1 d.

^{1}H-NMR($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,59 (m, 4 H) AA'BB' - System

7,52 (m, 4 H) AA'BB' - System

3,81 (s, 3 H) Methoxygruppe

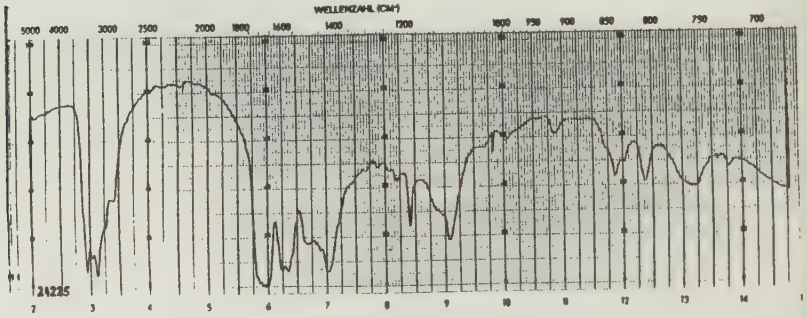
MS (70eV): 313 (M^+, 63 %), 285 (M^+-N_2, 100 %), 270 (92 %), 195 (87 %), 152 (79 %).

7.2.2 6-Chlor-4-methylbenzo(b)thiopheno-1,2,3-thiadiazol 1 k

Zur Darstellung des Semicarbazons 24 k werden 16,8 g Semicarbazid-Hydrochlorid mit 12,4 g Natriumacetat verrieben, in Ethanol aufgekocht und die Lösung heiß filtriert. Zu der klaren Lösung werden 10 g frisch sublimiertes 6-Chlor-4-methylbenzo(b)thiophen-3-on zugegeben und zwei Stunden unter Zusatz von 5 ml Eisessig am Rück-

fluß erhitzt. Dann versetzt man bis zur bleibenden Trübung mit Wasser und kühlt ab. Man erhält rosafarbene Kristalle, nach Umkristallisation aus Methanol/Aktivkohle farblose Kristalle.

F.: 253 °C Ausbeute: 9,2 g (72 %)



1 g des Semicarbazons 24k werden mit 10 ml Thionylchlorid vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids wird an Kieselgel 60 mit Cyclohexan/Benzol (5:3) chromatographiert. Man erhält rosafarbene Kristalle, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol/Aktivkohle farblose Nadeln.

F. 133,5 - 134 °C Ausbeute: 0,79 g (84 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_9H_5N_2S_2Cl$, MG 240,4

ber. C: 44,93 % H: 2,08 % N: 11,64 % S: 26,62 % Cl: 14,73 %

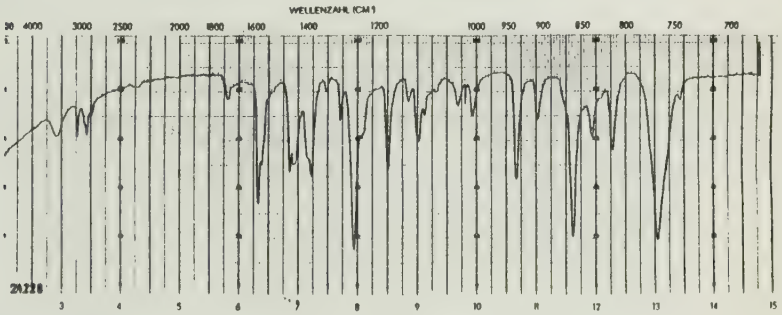
gef. C: 45,24 % H: 2,14 % N: 12,01 % S: 26,14 % Cl: 15,21 %

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,67 (m) und 7,38 (m), AB - System; 3,06 (s) Methylgruppe

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm): 165,154; 147,606; 146,436; 136,036; 132,397; 127,717; 125,247; 120,307; 20,149.

MS (70eV): m/e 242(35 %), 240 (79 %), 212 (100 %), 177 (99 %), 91 (98 %)



IR von 1 k

7.2.3 6-Ethoxycarbonylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1 l

16 g (96 mmol) 4-Aminobenzoesäureethylester werden in 50 ml Eisessig aufgeschlämmt und in eisgekühltes Schwefelmonochlorid (60 ml) eingerührt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 60 °C (Wasserbad) gerührt und abgekühlt. Dann wird mit 100 ml abs. Benzol versetzt und der Niederschlag mit viel absolutem Benzol gewaschen. Nach Trocknung am Vakuum erhält man ein amorphes, orangefarbenes Pulver, das sich oberhalb 140 °C zersetzt. 24 g der nicht weiter gereinigten Herz-Verbindung werden in 200 ml konz. Schwefelsäure gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wird eine Lösung von 13,8 g Natriumnitrit in vorgekühlter, konzentrierter Schwefelsäure so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur

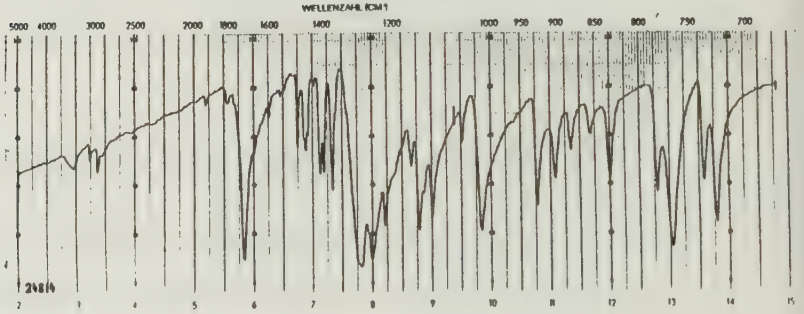
5 °C nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h bei 0 - 5 °C und gießt anschließend auf 500 g zerstoßenes Eis. Man läßt 1 h stehen und extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet über Magnesiumsulfat und chromatographiert an Kieselgel mit Methylenchlorid. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Aktivkohle erhält man farblose Nadeln.

F. 79 - 80,5 °C Ausbeute 9,6 g (50,3 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_9H_8N_2O_2S$, MG: 208

ber. C: 51,92 % H: 3,85 % N: 13,46 % S: 15,38 %

gef. C: 51,59 % H: 3,80 % N: 13,50 % S: 15,33 %



IR von 1 1

MS (70eV): m/e 208 (92 %), 180 (80 %), 163 (30 %), 152 (28 %), 135 (100 %), 107 (44 %), 63 (52 %).

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

8,5 (m, 3 H) ABC - System der Arylprotonen

4,44 (q, 2 H) Methylenprotonen

1,42 (t, 3 H) Methylprotonen

7.3 Thermolysen

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ausführung von Thermolysen in Diglykol und in reiner Phase

in Diglykol: 5 - 20 mmol 1,2,3-Thiadiazol werden in 40 ml frisch destilliertem, wasserfreiem Diglykol unter Rühren im Siliconbad erhitzt. Die günstigste Reaktionstemperatur beträgt 230 - 240 °C. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch oder durch Messung des freigesetzten Stickstoffs in einem einfachen Gasometer verfolgt. (Die Meßergebnisse werden durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff geringfügig verfälscht).
Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in ca. 100 ml Wasser aufgenommen und mehrmals mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeengt und an Kieselgel 60 (150 g Kieselgel pro g Thiadiazol) chromatographiert. Als Elutionsmittel dienen Lösungsmittelgemische zunehmender Polarität (Petrolether-Benzol-Ether). Die einzelnen Fraktionen werden dünnschichtchromatographisch untersucht. Die weitere Reinigung der Produkte erfolgt durch Umkristallisieren oder Destillieren am Vakuum.

in reiner Phase: Die Reaktionen werden sinngemäß wie oben ausgeführt. 5 - 20 mmol 1,2,3-Thiadiazol werden in einem kleinen Kolben im Ölbad auf 230 - 240 °C erhitzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird abgekühlt und wie oben aufgearbeitet.

7.3.2 Thermolyse des 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazols 1 c in Diglykol

2-Diphenylethyliden-4,5-diphenyl-1,3-dithiol 14 c

F. 230 - 231 °C (MeOH) Ausbeute: 1,82 g (79 % d. Th.)

Das IR - Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe[76].

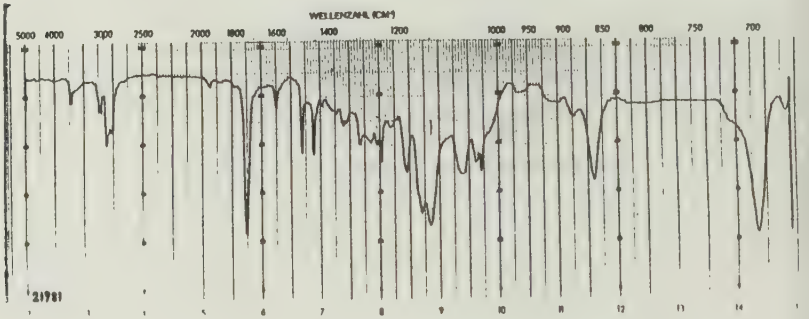
Diphenylthionessigsäure-O-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethylester 7 c

gelbes Öl Ausbeute 98 mg (4 % d. Th.)

Elementaranalyse $C_{18}H_{20}O_3S$, MG: 316

ber. C: 68,35 % H: 6,33 % S: 10,13 %

gef. C: 69,11 % H: 6,84 % S: 11,73 %



^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4/TMS, δ in ppm):

7,31 (m) Arylprotonen; 5,64 (s) Methinproton;

4,58 (m) AA'BB' - System; 3,50 (m), AA'BB' - System;

2,26 (s) OH (D_2O-Aust.).

7.3.3 Thermolyse von 1 c in Gegenwart von Diphenylacetylen

1 g 1 c werden mit 2,8 g Diphenylacetylen in 70 ml abs. Diglykol wie üblich thermolysiert und aufgearbeitet. Man erhält:

Tetraphenylthiophen 15 c[25]

farbl. Kristalle, F. 180 - 183 °C, Ausb. 122,4 mg (15 %)

Das IR - Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe[25].

2-Diphenylethyliden-4,5-diphenyl-1,3-dithiol 14 c[76]

gelbe Kristalle, F. 230 - 231 °C, Ausb. 0,652 g (74 %)

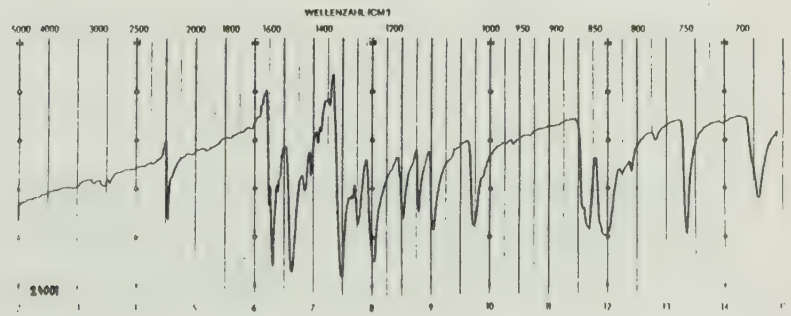
Das IR - Spektrum ist mit dem einer authentischen Probe identisch.

7.3.4 Thermolyse des 4-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,2,3-thiadiazols 1 d

in Diglykol: Man erhält

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-acetylen 5 d

gelbe Krist. 118 - 119 °C, Ausb. 21 mg (1 % d. Th.)

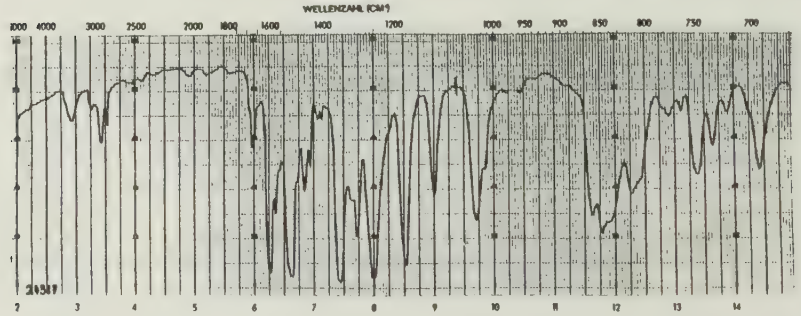


MS (70eV): m/e 254 (34 %), 253 (100 %)M^+, 238 (19 %), 223 (61 %), 207 (70 %), 195 (30 %), 192 (42 %), 180 (29 %), 178 (21 %), 177 (14 %), 176 (46 %), 165 (36 %), 164 (94 %), 163 (99 %), 152 (54 %), 151 (25 %), 150 (18 %), 138 (18 %).

^{1}H-NMR (90 MHz-FFT, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):
7,916 (m, zus. mit anderen Arylprotonen 8H), AA'BB' - System,
7,205 (m, s. oben), AA'BB' - System
3,847 (s, 3 H), Methylprotonen der Methoxygruppe.

Bis-2,5-(4-nitrophenyl)-bis 3,4-(4-methoxyphenyl)-thiophen 15 d

orangefarb. Kristalle, F. 139-141 °C, Ausbeute 17 mg (1 %)



MS (70eV): m/e 539 (52 %), 538 (100 %) M^+, 269 (10 %), 253 (9 %), 185 (15 %), 165 (11 %), 163 (8 %), 151 (19 %), 128 (5 %), 77 (8 %), 64 (10 %), 44 (11 %).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):
7,73 (m) AA'BB' - System, δ = 6,98 ppm (m) AA'BB' - System,
3,79 (s) Methylprotonen der Methoxygruppen.

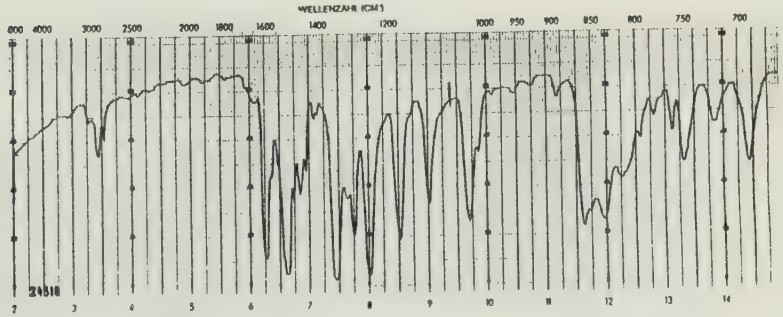
Bis 2,4-(4-nitrophenyl)-bis 3,5-(4-methoxyphenyl)-thiophen 16 d

orangegelbe Kristalle, F. 176 - 179 °C, Ausb. 44 mg (2 %)

Elementaranalyse $C_{30}H_{22}N_2O_6S$, MG: 538

ber. C: 66,91 % H 4,09 % N: 5,20 % S: 5,95 %

gef. C: 67,24 % H 4,43 % N: 5,03 % S: 5,31 %



MS (70eV) m/e 539 (32 %), 538 (100 %) M^+, 317 (9 %), 269 (13 %), 253 (11 %), 185 (14 %), 165 (14 %), 165 (13 %), 151 (18 %), 135 (20 %), 128 (9 %), 120 (11 %), 77 (11 %), 64 (28 %), 44 (38).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δin ppm):

8,2 - 6,8 (m, 16 H) Arylprotonen, 3,83 und 3,87 (zwei s, 6 H) zwei nicht äquivalente CH_3 - Gruppen.

in reiner Phase: man erhält

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)acetylen 5 d

F. 119-120 °C Ausbeute 17,1 mg (1 %)

IR identisch mit dem von 5 d.

Thiophen 15 d

F. 138 - 142 °C Ausbeute: 123,7 mg (10 %)

IR identisch mit 15 d

Thiophen 16 d

F. 176 - 179 °C Ausbeute: 186 mg (15 %)

IR identisch mit 16 d

7.3.5 Thermolyse des Cycloocta(d)-1,2,3-thiadiazols 1 g in Diglykol

ergibt

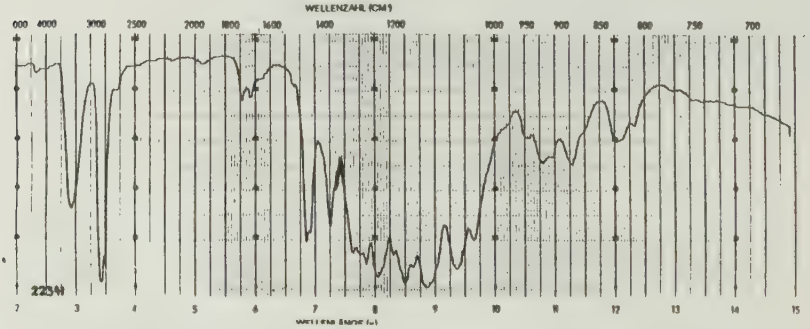
Cycloheptanthiocarbonsäure-O-(2-ß-hydroxyethoxy)-ethyl-ester 7 g

farbl. Fl. $Kp._{0,05}$ 116-120 °C, Ausb. 2,4 g (71 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{12}H_{22}O_3S$, MG 246

ber. C: 58,54 % H: 8,94 %

gef. C: 58,76 % H: 9,02 %



^{1}H-NMR: siehe Tabelle 6

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 7

7.3.6 Thermolyse von Cyclohepta(d)-1,2,3-thiadiazol 1_h in Diglykol

ergibt

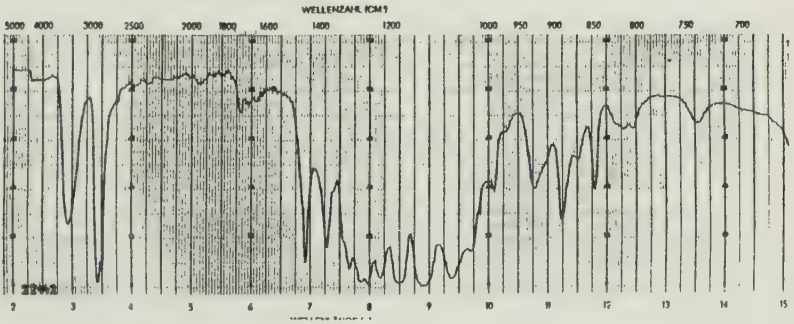
Cyclohexanthiocarbonsäure-O-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethyl-ester 7_h

farbl. Fl. Kp.$_{0,02}$ 99 - 100 °C, Ausb. 1,4 g (59 %)

Elementaranalyse für $C_{11}H_{20}O_3S$, MG 232

ber. C: 56,90 % H: 8,62 %

gef. C: 56,73 % H: 8,75 %



^{1}H-NMR: siehe Tabelle 6

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 7

7.3.7 Thermolyse von Cyclohexa(d)-1,2,3-thiadiazol 1_i in Diglykol

ergibt

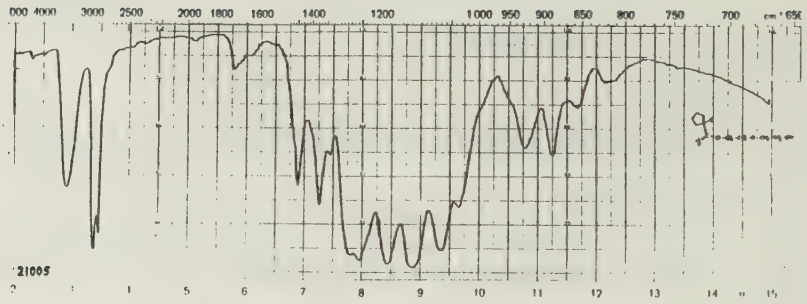
Cyclopentanthiocarbonsäure-O-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethyl-ester 7_i

farbl. Fl. Kp.$_{0,01}$ 99-100 °C, Ausbeute 3,5 g (95 %)

Elementaranalyse für $C_{10}H_{18}O_3S$, MG 218

ber. C: 55,04 % H: 8,25 %

gef. C: 55,37 % H: 8,24 %



^{1}H-NMR: siehe Tab. 6

^{13}C-NMR: siehe Tab. 7

MS (70eV), m/e (rel. Ausb. in %):

219 (1), 218 (2) M^{+}, 193 (1), 187 (7), 174 (3), 173 (4), 159 (7), 158 (3), 157 (23), 141 (12), 131 (18), 130 (10), 129 (3), 121 (12), 115 (16), 114 (11), 113 (91), 112 (29), 97 (100), 96 (97), 89 (92), 88 (96), 81 (97), 75 (51), 73 (98), 72 (50), 71 (143), 70 (51), 69 (97), 68 (20), 67 (23), 55 (44), 45 (9), 44 (98), 43 (38), 42 (12), 41 (97).

7.3.8 Thermolyse von Cyclopenta(d)-1,2,3-thiadiazol 1 j in Diglykol

ergibt

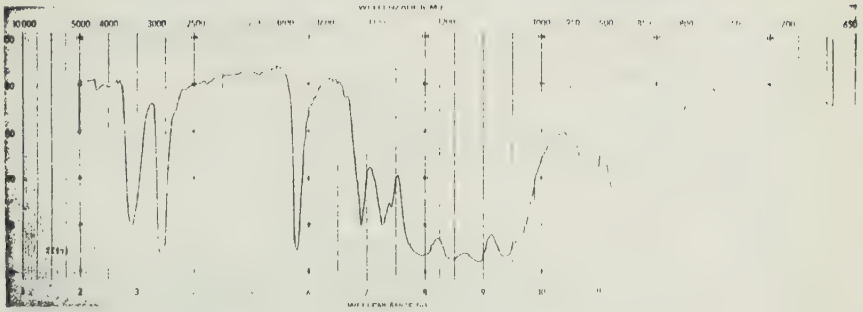
Cyclobutanthiocarbonsäure-O-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethyl-ester 7 j

farbl. Fl. $Kp._{0,01}$ 81 - 82 °C, Ausbeute 1,58 g (52 %)

Elementaranalyse für $C_9H_{16}O_3S$, MG 204

ber. C: 52,94 % H: 7,84 %

gef. C: 52,89 % H: 7,97 %



^{1}H-NMR: siehe Tabelle 6

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 7

7.3.9 Thermolyse von Cyclohexa(d)-1,2,3-thiadiazol 1_i in Methanol unter Druck

3,05 g 1_i werden mit 7,05 g Methanol 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 230 °C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man neben nicht näher untersuchten Ölen

Cyclopentancarbonsäuremethylester 7_ii

farbl. Fl. $Kp._{10}$ 37 - 40 °C, Ausbeute 0,37 g (12 %)

Identifizierung durch Vergleich des IR - Spektrums mit dem einer authentischen Probe[83].

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

4,1 ppm (s, 3 H) Methylprotonen; 2,6 (m, 1 H), Methinproton; 2,3 - 1,5 (m, 8 H) Methylengruppen im Ring.

7.3.10 Thermolyse von Cyclohexa(d)-1,2,3-thiadiazol 1_i in wässrigem Diglykol

ergibt

Cyclopentancarbonsäure-O-(2-β-hydroxy-ethoxy)-ethyl-

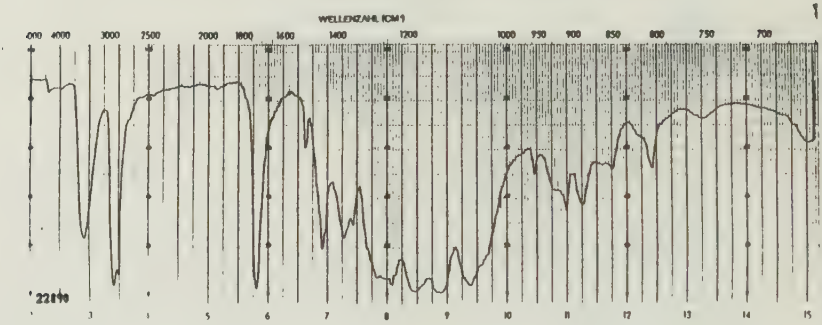
ester 27 i

farbl. Fl. $Kp._{0,06}$: 83 - 86 °C, Ausb. 2,58 g (61 %)

Elementaranalyse für $C_{10}H_{18}O_4$, MG 202

ber. C: 59,40 % H: 8,91 %

gef. C: 58,90 % H: 8,69 %



7.3.11 S,O - Austausch der Thionsäureester 7

Kontrollversuch: 69 mg 7 i werden bei RT dreimal mit 40 ml Wasser und 40 ml Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase wird getrocknet und abgezogen. Das IR - Spektrum ist identisch mit dem des Ausgangsproduktes.

Erhitzen in wässrigem Diglykol: 158 mg 7 i werden in 20 ml Diglykol und 3 ml Wasser 1,5 h lang am Rückfluß erhitzt. Während des Versuches werden mehrmals 3 ml Wasser zugegeben (durch den Kühler). Man erhält

Cyclopentancarbonsäureester 27 i

Ausbeute 138,5 mg, IR identisch mit dem von 27 i *(s.o.)*

7.3.12 Thermolyse von 5-Methylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1 f in reiner Phase

ergibt

2,7-Dimethylthianthren 10 f [48]

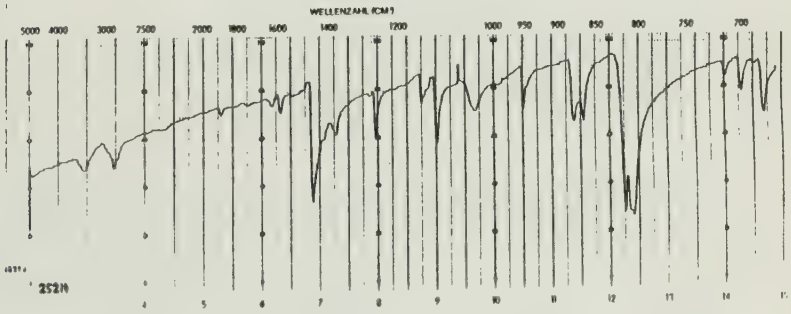
farbl. Kristalle, F. 116 - 118 °C (Lit. 116 °C [23]).

Ausbeute 508 mg (64 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{12}S_2$ MG 244

ber. C: 68,85 % H: 4,92 % S: 26,23 %

gef. C: 68,89 % H: 4,81 % S: 26,75 %



IR von 10 f

MS (70eV): m/e 246 (14 %), 245 (25 %), 244 (100 %) M^+, 229 (6 %), 227 (6 %), 212 (29 %), 211 (65 %), 197 (7 %), 122 (12 %), 121 (6 %), 105 (8 %), 69 (10 %), 63 (5 %).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,38 - 6,94 (m, 6 H), AEC - System; 2,291 (s, 6 H) Methylgruppen.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS): siehe Tabelle 8

4-Thiokresol 8_f

farbl. Kristalle, F. 41 - 42 °C, Ausbeute 82 mg

Vergleich des IR - Spektrums mit dem einer authent. Probe[83].

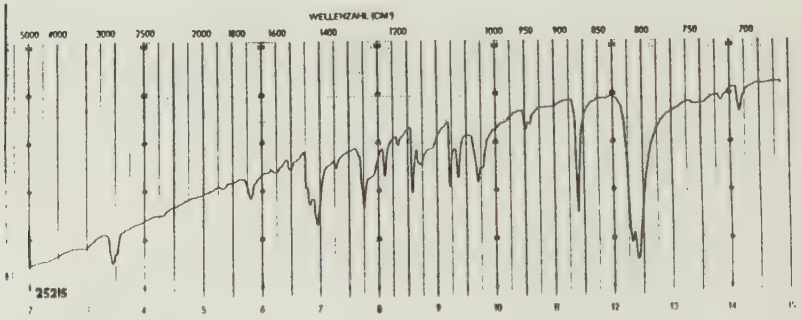
7.3.13 Thermolyse von 5-Methylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1_f in Diglykol

ergibt

2,8-Dimethyldibenzothiophen[60] 15_f

farbl. Krist. F. 119-120 °C (Lit.: 121 °C[60])

Ausbeute 48,6 mg (5 % d. Th.)



MS (70eV): m/e 213 (10 %), 212 (51 %) M^+, 199 (77 %), 171 (52 %), 91 (27 %), 87 (54 %), 86 (54 %), 85 (90 %), 83 (38 %), 71 (37 %), 70 (24 %), 69 (45 %), 58 (92 %), 57 (100 %).

^{1}H-NMR: (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,942 - 7,207 (m, 6 H) Arylprotonen; 2,522 (s, 6 H) Methylprotonen.

Bis-(4-Methylphenyl)disulfid 12 f[59]

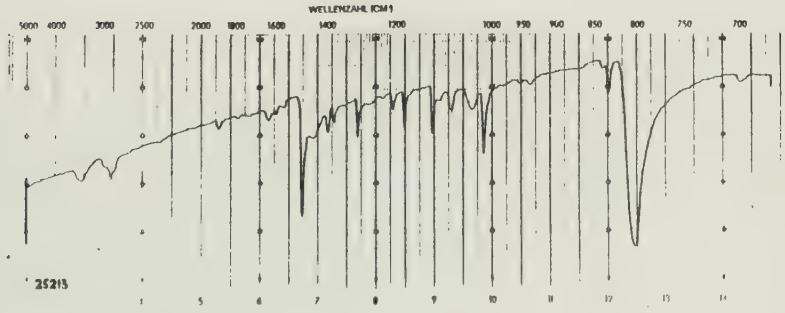
durchs. Kristalle, F. 46 °C (Lit. 46 °C),

Ausbeute 145,5 mg (13 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{14}S_2$, MG 246

ber. C: 68,29 % H: 5,69 % S: 26,02 %

gef. C: 68,41 % H: 5,73 % S: 26,48 %



IR von 12 f

MS (70eV): m/e 247 (9 %), 246 (50 %)M^+, 213 (22 %), 212 (100 %), 211 (47 %), 197 (19 %), 182 (14 %), 165 (13 %), 152 (12 %), 130 (27 %), 123 (51 %), 98 (45 %), 91 (31 %), 83 (25 %), 67 (19 %), 55 (29 %), 32 (34 %).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,213 (m, 8 H) AA'BB' - System

2,278 (s, 6 H) Methylprotonen

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

136,795; 135,626; 133,936; 128,021; 122,431; 121,716; 21,493.

2,7-Dimethylthianthren 10 f[48]

Ausbeute 229 mg (20 %), farbl. Nadeln F. 116 - 118 °C

IR - Spektrum identisch mit authent. Probe.

7.3.14 Thermolyse von 6-Ethoxycarbonylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1 l in reiner Phase

ergibt

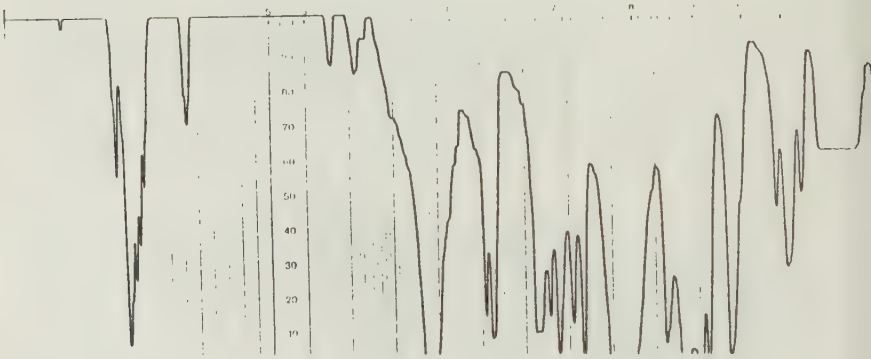
3-Ethoxycarbonylthiophenol 8 l

farblose Flüssigkeit, Ausbeute 15 mg (20 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_9H_{10}O_2S$, MG 182

ber. C: 59,34 % H: 5,49 % S: 17,58 %

gef. C: 59,01 % H: 5,24 % S: 17,96 %



IR von 8 l

MS (70eV): m/e 183 (10 %), 182 (76 %) M^+, 154 (26 %), 137 (100 %), 109 (40 %), 69 (8 %), 65 (13 %).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,94 - 7,17 (m, 4 H), Arylprotonen;

4,356 (q, 2 H), Methylenprotonen

3,583 (s, 1 H), SH

1,373 (t, 3 H), Methylprotonen

2,7-bis-Ethoxycarbonylthianthren 10 l

farbl. Krist. F. 123-124 °C, Ausbeute 591 mg (35 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{18}H_{16}O_4S_2$, MG 360

ber. C: 60,00 % H: 4,44 % S 17,77 %

IR von 10_1

MS (70 eV): m/e 360 (100 %), M^+, 332 (26 %), 314 (12 %), 304 (12 %), 287 (18 %), 215 (20 %), 162 (26 %), 149 (48 %), 121 (48 %), 78 (24 %), 57 (28 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

7,69 (m, 6 H), Arylprotonen

4,38 (q, 4 H), Methylenprotonen

1,39 (t, 6 H), Methylprotonen

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δin ppm):

140,5; 134,7; 130,7; 129,5 (%), 129,0, 128,5, 165,4; 61,4 und 14,3.

7.3.15 Thermolyse von 6-Ethoxycarbonylbenzo-1,2,3-thiadiazol 1_1 in Diglykol

ergibt

3-Ethoxycarbonylthiophenol 8_1

farbl. Flüssigkeit, Ausbeute 254 mg (14 % d. Th.)

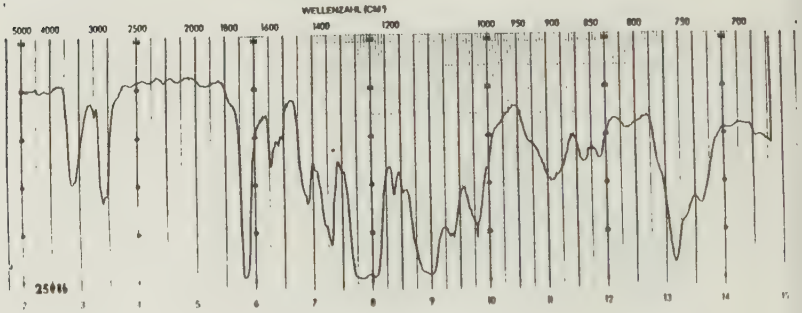
IR - Spektrum identisch mit dem von 8_1

2,7-bis-Ethoxycarbonylthianthren 10_1

farbl. Nadeln, F. 123-124 °C, Ausbeute 261 mg (15 % d. Th.)
IR - Spektrum identisch mit dem von 10_1

2-Ethoxycarbonyl-7-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethoxycarbonyl-thianthren 43

farbl. Flüssigkeit, Ausbeute 0,428 g (20 % d. Th.)
hochauflösende Massenspektrometrie:
$C_{20}H_{20}O_6S_2$, ber.: 420,06970
gef.: 420,07013



IR - Spektrum von 43 (Film)

MS (70eV): m/e 420 (100)M^+, 388 (30), 315 (28), 300 (58), 283 (50), 255 (28), 242 (13), 227 (12), 214 (22), 208 (17), 182 (16), 171 (12), 75 (8), 45 (50).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):
7,9 (m), Arylprotonen; 4,2 (m, AA'BB' - System), Methylen-protonen; 4,4 (q), Methylengruppe; 3,74 (m) AA'BB'-System; 2,80 (s), OH (D_2O), 1,40 (t), Methylprotonen.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):
165,34; 165,20; 140,8; 137,1; 130,5; 129,9; 129,5; 128,5; 72,4; 69,0; 64,3; 61,6; 61,4; 14,2.

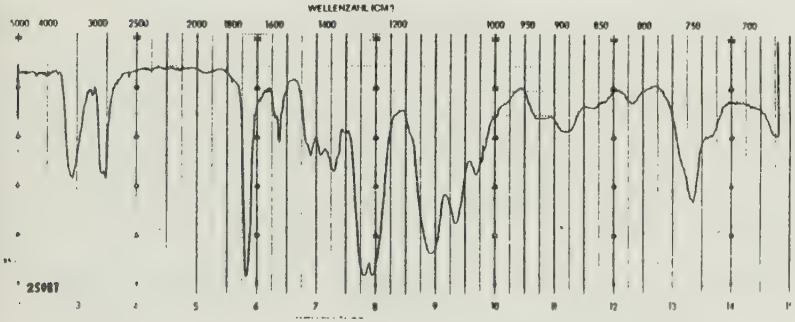
3,3'Bis-(2-ß-hydroxy-ethoxy)ethoxycarbonyldiphenyl-disulfid 41

gelbe Flüssigkeit, Ausbeute 0,642 g (27 % d. Th.)

hochauflösende Massenspektrometrie:

$C_{22}H_{26}O_8S_2$, ber.: 482,1076 m/e

gef.: 482,1060 m/e



IR - Spektrum von 41

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δin ppm):

7,74 (m), 4,46 (m), 3,75 (m), 3,03 (s)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δin ppm):

165,6;141,1;132,9;131,0;130,2;137,4;130,0;64,3;69,0;

72,4;61,7.

Bis-(2-ß-hydroxy-ethoxy)-ethoxycarbonylthianthren 42

wird im Massenspektrum von 41 als Verunreinigung gefunden.

Hochaufl. Massenspektrometrie:

$C_{22}H_{24}O_8S_2$, ber.: 480,09195 m/e

gef.: 480,09046 m/e

7.4 Metallinduzierte Fragmentierungen der 1,2,3-Thiadiazole

7.4.1 Umsetzungen mit Metallcarbonylen, allgemeine Arbeitsvorschrift

10 mmol Thiadiazol und 5 mmol des Metallcarbonyls werden unter Stickstoff zwei bis fünf Tage lang in 20 ml Cyclohexan bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird von Rückstand filtriert, die Lösung eingeengt und über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III nach Brokmann oder über Kieselgel 60 mit Petrolether mit steigendem Benzolanteil chromatographiert.

7.4.2. Umsetzung von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol mit Dicobaltoctacarbonyl

ergibt

Diphenylacetylendicobalthexacarbonyl 19 c [64,65]

rotviolette Kristalle, F. 107-109 °C, Ausb. 228 mg (5 %)

IR identisch mit authentischer Probe.

Hexaphenylbenzol 20 c

farbl. Kristalle, F. > 350 °C, Ausbeute 53 mg

IR - Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe[83].

7.4.3 Umsetzung von Cycloocta(d)-1,2,3-thiadiazol mit Dicobaltoctacarbonyl

In Cyclohexan und THF entsteht ein rotbraunes Öl, das sich an der Luft, an Aluminiumoxid und an Kieselgel sofort zu harzigen Produkten zersetzt, aus denen keine einheitlichen Verbindungen zu gewinnen sind.

7.4.4. Umsetzungen mit Nickeltetracarbonyl

führen weder mit 1_c noch mit 1_g zur Stickstoffeliminierung.

7.4.5. Umsetzungen mit Wolframhexacarbonyl

führt sowohl bei 1_c wie auch bei 1_g zu orangefarbenen Komplexen, die bei der Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid sich zersetzen. Man isoliert neben wenig harzigem Material nur die Ausgangsprodukte.

7.4.6. Umsetzungen mit Metallsalzen und Metallen

Je 100 mg 1_c werden in jeweils 20 ml Ethanol, Dioxan oder Benzol 4h am Rückfluß erhitzt und die Reaktionsmischung mit Dünnschichtchromatographie untersucht. Folgende Katalysatoren wurden ohne Erfolg getestet: $Ag_2O/Na_2S_2O_3/Na_2CO_3$[84]; $AgNO_3$[85]; Silberbenzoat/Triethylamin[86]; kolloidales Silber aus Ag_2O und H_2CO[87]; Kupferjodid/Acetonitril[88]; Kupfer/Acetonitril[89]; Kupfer(I)oxid[90]; Kupferacetonylacetonat, Kupfertetrafluoroborat·6 H_2O; Kupferacetat; Kupferchlorat x 6 H_2O; Kupfer(II)chlorid; Kupfer(I)chlorid; Kupfer(I)jodid; $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$; Bortrifluorid-dietherat.

7.4.7 Umsetzungen mit n-Butyllithium, allg. Arbeitsvorschrift

20 mmol 1,2,3-Thiadiazol od. 1,2,3-Selenadiazol werden in 50 ml absolutem THF gelöst. In die mit Stickstoff gespülte, auf - 70 °C gekühlte Lösung gibt man mit einer Spritze 20 mmol n-Butyllithium in n-Hexan durch

ein Septum in die gerührte Reaktionslösung. Nach einer kurzen Induktionsperiode beginnt eine heftige Stickstoffentwicklung. Gleichzeitig erwärmt sich die Reaktionslösung. Die Innentemperatur sollte jedoch - 60 °C nicht übersteigen. Am Ende der Stickstoffentwicklung gibt man 20 ml Methanol oder 10 mmol Methyljodid zu. Für die GC - Untersuchungen wird hier die Probelösung entnommen.
Bei Abfangversuchen mit Tetracyclon werden sofort 10 mmol festes Tetracyclon zugegeben und weitere 2 h bei - 70 °C gerührt. Dann wird noch 30 min am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über Aluminiumoxid, Akt. Stufe I nach Brokmann, mit Petrolether 60/90-Benzol (7:3) chromatographiert.

7.4.8 Umsetzung von 1 g mit n-Butyllithium

a. Aufarbeitung mit Methanol

1,05 g 1 g ergeben

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctan[70]

farbl. Krist. F. 224-226 °C (Lit. 226-227).

Ausbeute 1,96 g (67 % d. Th.)

IR - Spektrum mit dem einer authentischen Probe identisch.

b. Aufarbeitung mit Methyljodid

2,049 g 1 g ergeben

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctan[70]

F. 226-227 °C, Ausb. 3,73 g (66 % d. Th.)

Die Untersuchung der Reaktionsmischung mit GC - MS ergab:

1. Methylbutylsulfid, m/e 104, rel. Ausb. 35 %
2. n-Octan, m/e 114, rel. Ausb. 4 %
3. Cyclooctin, m/e 108, rel. Ausb. 70 %

7.4.9 Umsetzung von Cycloocta(d)-1,2,3-selenadiazol mit n-Butyllithium

2,246 g (10,45 mmol) des Selenadiazols ergeben 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctan[70] bei Umsetzung mit Methanol 3,318 g (67 % d. Th.)

2,148 g (9,99 mmol) Selenadiazol ergeben nach Aufarbeitung mit Methyljodid 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctan[70]
Ausbeute 3,118 g (67 % d. Th.)
In beiden Fällen Identifizierung durch Vergleich der IR - Spektren mit dem einer authentischen Probe.

7.4.10 Umsetzung von Cyclohepta(d)-1,2,3-thiadiazol mit n-Butyllithium

1,00 g 1 h ergeben farblose Flüssigkeit 34
0,316 g. Sie verharzt bei RT innerhalb weniger Stunden und addiert Brom. Schon während der Bromaddition wird Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung eines Teers.
MS (70eV): m/e 246 $M^{+\cdot}$ ^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4/TMS) δ 2,2-1,3 ppm
Elementaranalyse gef.: C: 87,38 % H: 11,84 %
für $C_{18}H_{30}$ ber. C: 87,80 % H: 12,19 %

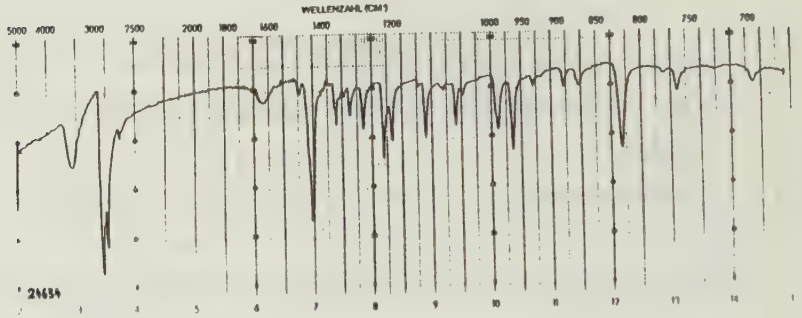
2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-di- cyclohepta[b,d]-thiophen 15 h

farbl. Kristalle, F. 80 °C, Ausb. 130 mg (18 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{20}S$, MG 220

ber. C: 76,36 % H: 9,09 % S: 14,55 %

gef. C: 75,94 % H: 9,31 % S: 14,80 %



IR von 15 h

MS (70eV): m/e 222 (7), 221 (19), 220 (100)$M^{+\cdot}$, 219 (43), 205 (20), 193 (13), 192 (64), 191 (88), 179 (39), 178 (66), 177 (53), 166 (38), 165 (26), 164 (16), 163 (26), 151 (19), 150 (14), 149 (27), 137 (21), 136 (9), 135 (21), 129 (19), 128 (18), 119 (16), 115 (22), 111 (8), 105 (10), 91 (31), 79 (14), 78 (11), 77 (19).

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

2,5 - 2,7 (m, 8 H); 1,3 - 1,8 (m, 12 H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

140,4; 134,4; 32,7; 29,6; 28,5; 28,3; 27,6.

GC - MS des Reaktionsgemisches, Glaskapillarsäule 20m, belegt mit 2 % Carbawax.

m/e 152, vermutlich 1-Butylcycloheptен

m/e 209, vermutlich 1,2-Dibutylcycloheptен

m/e 220, vermutlich Thiophen 15 h

m/e 246, vermutl. Tricyclus 34

7.4.11 Umsetzung von 1,2,3 - Thiadiazolen
mit Lithiumaluminiumhydrid, allg. Arbeitsvorschrift

In eine gerührte Suspension von 0,05 mol Lithiumaluminium-hydrid in abs. Ether (50 ml) gibt man vorsichtig eine Aufschlämmung von 0,05 mol 1,2,3-Thiadiazol in abs. Ether. Man rührt 12 - 24 Stunden bei Raumtemperatur, versetzt dann vorsichtig mit Glaubersalz, bis das Lithiumalanat vollständig hydrolysiert ist. Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit Ether und die vereinigten Etherphasen mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Abziehen des Lösungsmittels wird die Reaktionsmischung mit GC und GC - MS untersucht.

7.4.12 Umsetzung von 1 c mit Lithiumalanat

ergibt

cis-Stilben 36

Ret. Zeit 10,2 min (XE 60, 2 m), Kreuzversuch mit auth. Probe auf XE-60 und OV-17. GC - MS (20 m Glaskapillarsäule, 2 % Carbawax) $M^{+\cdot}$ m/e 180 Ausbeute 16 %

1,2-Diphenylethan 28

Ret. Zeit 10,6 min (XE-60, 2 m). GC - MS wie oben, $M^{+\cdot}$ m/e 182. Rel. Ausbeute 28 %.

Diphenylacetylen 2 d

Ret. Zeit 15,3 min, (XE-60, 2 m), Kreuzungsversuch mit auth. Probe auf XE-60 und OV-17. Ausbeute 40 %

GC - MS (wie oben) $M^{+\bullet}$ m/e 178

trans-Stilben 37

Ret. Zeit 17,9 min (XE-60, 2 m), Kreuzungsversuch mit authentischer Probe auf XE-60 und OV-17.

GC - MS (wie oben) $M^{+\bullet}$ m/e 180. Rel. Ausb. 40 %.

7.4.13 Umsetzung von 1 g mit Lithiumalanat

ergibt

Cyclooctan

Ret. Zeit 1,2 min (XE-60, 2 m, Temp. Progr. 100-200 °C), rel. Ausbeute 13 %, GC - MS: $M^{+\bullet}$ 112 m/e

Cycloocten

Ret. Zeit 1,6 min (wie oben), GC - MS: $M^{+\bullet}$: 110 m/e

rel. Ausbeute 60 %.

Cyclooctin

Ret. Zeit 3,2 min (wie oben), GC - MS: $M^{+\bullet}$ 108 m/e

rel. Ausbeute 13 %.

unbekannte Komponenten

17 %.

7.4.14 Umsetzung von 1 e mit Lithiumalanat

ergibt als einziges Produkt Thiophenol, rel. Ausbeute 86 %, Kreuzungsversuch mit authent. Thiophenol auf OV-17 und XE-60 (2 m, Temp. Progr. 50 - 100 °C).

7.5 Photolysen der 1,2,3-Thiadiazole

7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

15 - 20 mmol 1,2,3-Thiadiazol werden portionsweise (jeweils 500 mg) in absolutem Benzol je 30 min lang durch ein Vycor - Filter mit einer 450 W Hanovia - Quecksilbermitteldrucklampe belichtet. Das Reaktionsgut wird während der Belichtung mit vorgetrocknetem Stickstoff durchmischt. Das Ende der Reaktion wird mittels der Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Die vereinigten Reaktionslösungen werden vom Lösungsmittel befreit und an Aluminiumoxid, neutral, Akt. Stufe I nach Brokmann, chromatographiert. Als Elutionsmittel dient Petrolether mit steigendem Benzolgehalt.

7.5.2 Photolyse von 1 g (4 x 1,0 g)

ergibt in der Reihenfolge der Elution

2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13-dodecahydro-di-cycloocta(b,d)-thiophen 15 g

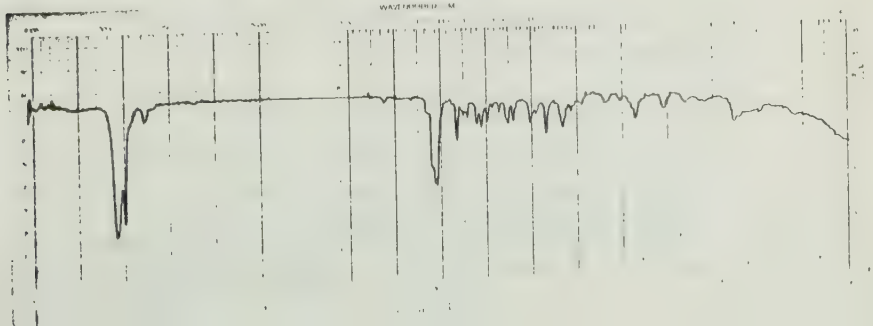
farblose Kristalle, F. 89 - 90 °C.

Ausbeute 1,05 g (31 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{16}H_{24}S$, MG 248

ber. C: 77,42 % H: 9,68 % S: 12,90 %

gef. C: 77,85 % H: 9,65 % S: 12,45 %



MS (70eV): m/e 249 (22), 248 (98), 220 (100), 219 (62), 205 (77), 193 (43), 179 (22), 91 (18).

^{1}H-NMR: siehe Tabelle 12

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 13

Bis-3,6-(cycloheptyliden)-1,2,4,5-tetrathian 18 g

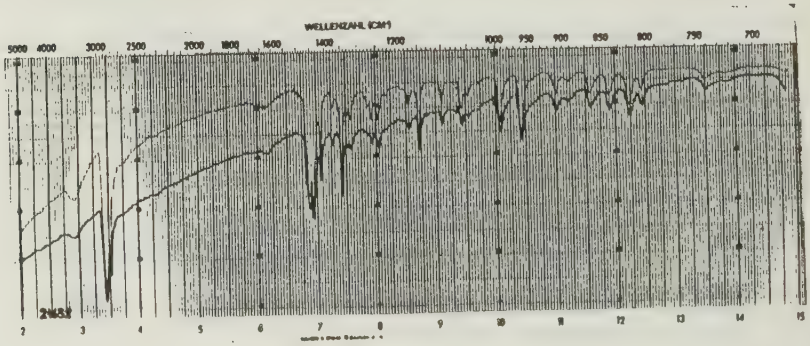
gelbe Kristalle, F. 88 - 89 °C.

Ausbeute 1,09 g (27 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{16}H_{24}S_4$, MG 344

ber. C:55,81 % H: 6,98 % S: 37,21 %

gef. C:56,03 % H: 6,94 % S: 36,93 %



IR - Spektrum von 18 g

MS (70eV): m/e 346 (8), 344 (24)$M^{+\cdot}$, 312 (4), 280 (5), 204 (27), 172 (4), 140 (92), 112 (20), 107 (23), 79 (38), 74 (100), 73 (45), 68 (34), 59 (50), 57 (38), 45 (59), 43 (65).

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

2,7 - 2,4 (m, 8 H) und 1,9 - 1,5 (m, 16 H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

146,637; 126,895; 34,728; 29,209; 27,559.

1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13-Dodecahydro-di-cyclooct(b,e)-1,4-dithiin 9_g

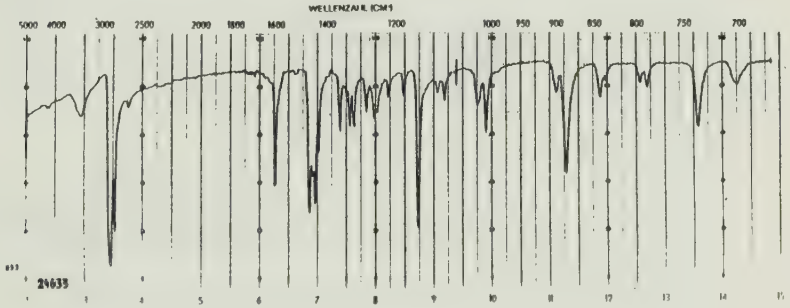
farblose Kristalle, F. 130 - 131 °C.

Ausbeute 0,36 g (12 % d. Th.)

Elementaranalyse für $C_{16}H_{24}S_2$, MG 280

ber. C: 68,57 % H: 8,57 % S: 22,86 %

gef. C: 68,83 % H: 8,43 % S: 22,74 %



IR von 9_g

MS (70 eV): m/e 281 (22), 280 (76)$M^{+\cdot}$, 248 (20), 219 (10), 193 (14), 91 (23), 79 (16), 69 (13), 44 (46) 32 (100), 28 (76).

^{1}H-NMR: siehe Tabelle 12

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 13

7.5.3 Tieftemperaturphotolyse von 1_g

1,68 g (10 mmol) 1_g werden in 270 ml Toluol in einem Tieftemperaturreaktor mit Stickstoffspülung bei - 70 bis - 80 °C durch ein Vycor - Filter mit einer 450 W Hanovia-Hg-Mitteldrucklampe 2 h lang belichtet. Die Reaktionsmischung wird auf 20°C erwärmt und auf 500 ml Gesamtvolumen mit Toluol aufgefüllt.

100 ml der Reaktionslösung werden mit 0,9 g Tetracyclon (2,3 mmol) 2 h lang am Rückfluß erhitzt. Chromatographie an Aluminiumoxid, neutral, Akt. Stufe I ergab

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctan[70]

F. 226-227 °C. Ausbeute 0,897 g (19 % d. Th.)
Identifiziert durch Vergleich des IR - Spektrums mit dem einer authentischen Probe.

7.5.4 Photolyse von 1 h (3,08 g)
ergibt in der Reihenfolge der Elution
2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-di-cyclohepta(b,d)-thiophen 15 h
Ausbeute 0,222 g (13 % d. Th.)
Identifiziert durch IR - Spektrenvergleich mit 15 h

2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-di-cyclohepta(c,f)-1,2,5-trithiepin 17 h
gelbe Kristalle vom F. 124 - 125 °C.
Ausbeute: 0,374 g (17 % d. Th.)
Elementaranalyse für $C_{14}H_{20}S_3$, MG 284

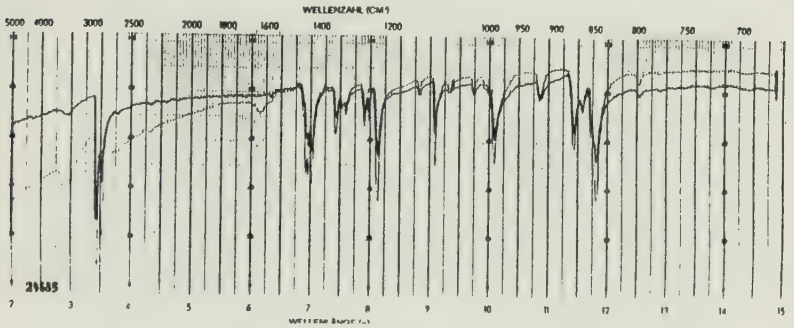
ber. C: 59,15 % H: 7,04 % S: 33,80 %
gef. C: 59,28 % H: 7,34 % S: 34,01 %

MS (70eV): m/e 285 (8), 284 (40)$M^{+\cdot}$, 126 (100), 125 (22), 93 (25), 91 (19), 78 (17), 57 (11), 28 (20).

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4/TMS, δ in ppm):
2,6 - 2,2 (m, 8 H) und 1,7 - 1,5 (m, 12 H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, δ in ppm):

136,9; 126,1; 35,3; 34,8; 27,3; 26,9; 25,8.



IR - Spektrum von 17 h

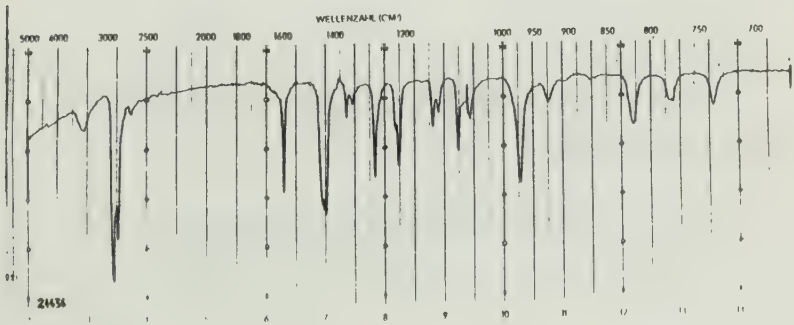
2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-di-cyclohepta(b,e)-1,4-dithiin 9 h

farblose Kristalle, F. 90 - 91 °C, Ausbeute 0,433 g (22 %)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{20}S_2$, MG 252

ber. C: 66,66 % H: 7,94 % S: 25,40 %

gef. C: 66,53 % H: 8,06 % S: 25,57 %



IR - Spektrum von 9 h

MS (70eV): m/e 253 (12), 252 (63)$M^{+\bullet}$, 219 (100), 197 (26), 165 (34), 164 (28), 97 (14), 91 (26), 77 (19), 42 (20).

^{1}H-NMR: siehe Tabelle 12

^{13}C-NMR: siehe Tabelle 13

7.5.5 Photolyse von 1 j

Bei der Belichtung von 1 j erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus der mit den zur Verfügung stehenden Trennmethoden keine einheitlichen Produkte gewonnen werden können.

7.5.6 Photolyse von 1 d

ergibt

1-(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-acetylen 5 d

Ausbeute 52 mg (6 % d. Th.)

IR - Spektrum identisch mit dem von 5 d

Bis-2,4-(4-nitrophenyl)-bis 3,5-(4-methoxyphenyl)-thiophen 16 d

Ausbeute 56 mg (6 % d. Th.)

IR - Spektrum identisch mit dem von 16 d

Bis 2,5-(4-nitrophenyl)-bis 3,4-(4-methylphenyl)-thiophen 15 d

Ausbeute 28 mg (4 % d. Th.)

IR - Spektrum identisch mit dem von 15 d

8 LITERATURVERZEICHNIS

1 H. Meier und K.P. Zeller, Angew. Chem. 89,876,(1977)

2 R.W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971)

3 G.W. Griffin, Angew. Chem. 83, 604 (1971)

4 P. Beak und W.R. Messer in:
O.L. Chapman (Ed.), Organic Photochemistry,
Vol. 2, S. 126. Dekker, New York, 1969

5 R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)

6 R. Hoffmann u. W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 37,
2872 (1962)

7 R. Zahradnik u. J. Koutecky, Coll. Czech. 26,
156 (1961)

8 W. Winter, U. Plücken u. H. Meier, Z. Naturforsch.
33 b, 316 (1978)

9 J.A. Pople u. M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 89,
4243 (1967)

10 L.E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Moleculs and Ions; The Chemical Society,
Special Report no. 18, London 1965

11 E. Clementi u. D.L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38,
2686 (1963)

12 J. Hinze u. H.H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962)

13 R.S. Mulliken, J. Chim. Phys. 46, 497 u. 675 (1949)
R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841, 2338
und 2343 (1955)

14 K.P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller, Liebigs Ann. Chem.
766, 32 (1972)

15 H.P. Braun, Dissertation Tübingen 1974

16 T.L. Gilchrist, P.G. Mente u. C.W. Rees, J. Chem. Soc.
Perkin I, 1972, 2165

17 P. Krauss, K.P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller,
Tetrahedron 27, 5953 (1971)

18 C.D. Hurd u. R.J. Mori, J. Am. Chem. Soc. 77, 5359 (1955)

19 U. Schmidt, E. Heymann u. K. Kabitzke, Chem. Ber. 96, 1478 (1963)

20 P. Jacobson, Chem. Ber. 21, 3104 (1888)

21 H.H. Hodgson u. D.P. Dodgson, J. Chem. Soc. 1948, 1004

22 J.B. Carr, J. Heterocycl. Chem. 9, 1149 (1972)

23 Autorenkollektiv, Organikum, VEB Verlag der Naturwissenschaften, Berlin (Ost) 1970, S. 354

24 F. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. 378, 289 (1912)

25 H. Staudinger u. J. Siegwart, Ber. Dt. Chem. Ges. 4, 1918 (1916)

26 H. Staudinger, Die Ketene, Enke - Verlag, Stuttgart 1912

27 H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg, Helv. Chim. Acta 3, 853 (1920)

28 H. Staudinger u. J. Siegwart, Helv. Chim. Acta 3, 840 (1920)

29 E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett u. K.C. Brannock, J. Org. Chem. 33, 2738 (1968)

30 E. Schaumann u. W. Walter, Chem. Ber. 107, 3562 (1974)

31 M.S. Raash, J. Org. Chem. 35, 3470 (1970) und 37, 1347 (1972) und dort zit. Literatur

32 E.G. Howard, Patent für E.J. duPont de Nemours, US-Pat. 3 035030 (15.5.1962).

33 G. Seybold, Tetrahedron Letters 1974, 555; G. Seybold u. Ch. Heibl, Angew. Chem. 87, 171 (1975) und Chem. Ber. 110, 1225 (1977)

34 bezogen auf eingesetztes 1,2,3-Thiadiazol

35 H.C. Djerassi, D.H. Williams: Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, Holden-Day, S. F. 1964

36 H. Budzikiewicz, H.C. Djerassi u. D.H. Williams, Mass - Spectroscopy of Org. Compounds, Holden-Day, S.F. 1967

37 vgl. N.F. Chamberlain: The Practice of NMR - Spectroscopy, Plenum Press, N.Y. 1974

38 vgl. hierzu das ^{1}H-NMR - Spektrum des Benzylacetons S.S. Danyluk, Canad. J. Chem. 1963, 387. Auch J. Voss u. K. Schlappkohl, Tetrahedron 31, 2982 (1975) interpretieren die Hyperfeinstruktur des EPR - Spektrums des Thionbenzoesäureethylesters mit dem Argument, daß die Alkylreste eine Konformation mit minimaler sterischer Hinderung der Thiocarbonylgruppe einnehmen.

39 C. Konno u. H. Hikino, Tetrahedron 32, 325 (1976)

40 Vgl. Spektrum Nr. 92 in L.F. Johnson und W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR - Spectra, Wiley & Sons, N.Y. 1972

41 R. Radeglia u. S. Scheithauer, Z. Chem. 14, 21 (1974) und H.O. Kalinowski u. H. Kessler, Angew. Chem. 86, 43 (1974)

42 J.B. Stothers, Carbon-13 NMR - Spectroscopy, Academic Press, N.Y. u. London 1972

43 L.F. Johnson u. W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR - Spectra, Wiley & Sons, N. Y. 1972

44 H. Bühl, B. Seitz u. H. Meier, Tetrahedron 33, 449 (1977)

45 R. Breslow, Accts. Chem. Res. 6, 393 (1973) und Angew. Chem. 80, 573 (1968)

46 M.J.S. Dewar, Adv. Chem. Phys. 8, 121 (1965) und in: The MO - Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, N.Y. 1969, S. 180 u. 212

47 A. Krantz u. J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. 99, 4842 (1977)

48 P. Jacobson u. E. Ney, Liebigs Ann. Chem. 277, 232 (1893)

49 U. Timm, Dissertation in Vorbereitung

50 J.I.G. Cadogan, J.T. Sharp u. M.J. Trattles, Chem. Commun. 1974, 900

51 L. Benati, P.C. Montevecchi u. G. Zanardi, J. Org. Chem. 42, 575 (1977)

52 T. Wooldridge u. T.D. Roberts, Tetrahedron Letters 1977, 2643

53 P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. 277, 209, 218 (1893)

54 G. Seybold u. C. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977)

55 L.M. Jackman u. S. Sternhell, Applications of NMR - Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969

56 G. Bauer u. E. Breitmeier, ^{13}C-NMR - Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1977

57 vgl. G. Saint-Ruf, J. Servoin-Sidoine u. J.P. Coie, J. Heterocycl. Chem. 11, 287 (1974)

58 vgl. MS von Diphenyldisulfid: A. Cornu u. R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden & Sons, London 1966

59 H. Meier u. I. Menzel, Synthesis 1972, 267

60 W.L.F. Amarego u. E.E. Turner, J. Chem. Soc. 1956, 1665

61 H. Meier u. K.P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975) und dort zit. Lit.

62 M.J. Cook, A.R. Katritzky u. P. Linda, Adv. Heterocycl. Chem. 17, 304 (1974)

63 H. Kolshorn, persönliche Mitteilung

64 H.W. Sternberg, H. Greenfield, R.A. Friedel, J. Wotiz, H.R. Markby u. J. Wender, J. Am. Chem. Soc. 76, 1457 (1954)

65 W.G. Sly, J. Am. Chem. Soc. 81, 18 (1959)

66 R.S. Dickson u. P.J. Frazer, Adv. Organometallic Chem. 12, 323, (1974)

67 R. Raap u. R.G. Micetich, Canad. J. Chem. 46, 1057 (1968

68 R. Raap, Canad. J. Chem. 46, 2251 (1968)

69 I. Lalezari, A. Shaffiee u. M. Yalpani, J. Org. Chem. 38, 338 (1973)

70 G. Wittig u. H.L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968)

71 H. Gugel, Dissertation in Vorbereitung

72 H. Petersen, Dissertation in Vorbereitung

73 M. Barth, Dissertation in Vorbereitung

74 M. Schoufs, J. Meyer, P. Vermeer u. L. Brandsma, Recueil 96, 259 (1977)

75 E.F. Magoon u. S.L. Slaugh, Tetrahedron 23, 4509 (1967)

76 W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958)

77 K.P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller, Tetrahedron Letters 1971, 537

78 O.P. Strausz, J. Font, F.L. Dedio, P. Kebarle u. H.E. Gunning, J. Am. Chem. Soc. 89, 4805 (1967)

79 U. Timm, persönl. Mitteilung

80 A. Schönberg, E. Freese u. K. Borosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962)

81 M.S. Raasch, J. Org. Chem. 35, 3470 (1970)

82 H. Meier, Veröffentlichung in Vorbereitung

83 Sadtler Catalog of IR - Spectra, Sadtler Research Labts., Philadelphia

84 F. Arndt u. B. Eistert, Ber. Dt. Chem. Ges. 68, 200 (1935)

85 A. Burger u. S. Avakian, J. Org. Chem. 5, 606 (1940)

86 M.S. Newman u. P. F. Beal, J. Am. Chem. Soc. 72, 5163 (1950)

87 R. Casanova u. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 32, 649 (1949)

88 P. Yates u. J. Fugger, Chem. Ind. (London) 1957, 1511

89 P. Yates u. J. Crawford, J. Am. Chem. Soc. 88, 1562 (1966)

Lebenslauf

Am 22. Juni 1948 wurde ich als viertes Kind des Erwin Bühl und seiner Frau Else, geb. Scheurle, in Schwäb. Gmünd geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des Parler-Gymnasiums in Schwäb. Gmünd wechselte ich 1965 zur Höheren Handelsschule über, an der ich 1966 die mittlere Reife ablegte. Anschließend besuchte ich das Wirtschaftsgymnasium in Schwäb. Gmünd und erreichte dort am 4. Juni 1969 die allgemeine Hochschulreife.
Am 15. Oktober 1969 nahm ich an der Universität Tübingen das Studium der Chemie und der Geographie auf. Nach bestandener Zwischenprüfung legte ich am 7. Juli 1975 das Staatsexamen für das höhere Lehramt an Gymnasien in den Hauptfächern Chemie und Geographie ab. Dazu fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. Herbert Meier am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen eine Zulassungsarbeit über das Thema "Thermolyse der 1,2,3-Thiadiazole" an.

Im August 1975 begann ich unter Anleitung von Professor Dr. Herbert Meier am Institut für Organische Chemie der Universität mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation, zu der mir die Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie ein Promotionsstipendium gewährte.
Seit 1971 bin ich mit Edeltraud Bühl - Schneider verheiratet. Unsere Tochter Esther Nicole kam am 1. 4. 72 zur Welt. Meine Eltern sind zwischenzeitlich gestorben.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

K.H. Barth, M. Baumann, E. Bayer, H. Blume, W. Brücher, G. Einsele, F. Gönnenwein, H. Grees, G. Häfelinger, M. Hanack, Chr. Hannß, A. Karger, S. Kemmler - Sack, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, O. Löhr, I. P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, Eu. Müller, H. Naumer, D. Oelkrug, G. Pausewang, E. Pracht, H. Rau, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, W. Schlegel, R. Schönenberg, K.H. Schröder, E. Schwegler, W. Schweizer, F. Seelig, H. Straub, H. Stegmann, E. Stumpp, H. Suhr, K. Zech, W. Zeil und K.P. Zeller.

Gesamtherstellung:
STUDENTENWERKSDRUCK - Rümelinstr.8 - 74 Tübingen